

**EIN BEITRAG ZUR KOMPLEXCHEMIE VON
BOR-SCHWEFEL-VERBINDUNGEN**

Ulf Schuchardt

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554607_0067

Ein Beitrag zur Komplexchemie von
Bor-Schwefel-Verbindungen

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig - Maximilians - Universität
München

vorgelegt
von
Ulf Schuchardt
aus
Bad Sooden - Allendorf

1973



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Heinrich Nöth
2. Prof. Dr. Wolfgang Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 2. 11. 1973

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1970 bis Februar 1973 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt. An dieser Stelle möchte ich meinem Lehrer für die Unterstützung danken, die er mir gewährte. Sein ständiges Interesse und viele Anregungen führten mich zu der vorliegenden Arbeit

Herrn Dr. Jürgen Deberitz und Herrn Priv.-Doz. Dr. Heinrich Vahrenkamp danke ich für anregende Diskussionen, Herrn Dipl.-Chem. Dieter Nölle und Herrn Dr. Bernd Wrackmeyer für die Überlassung einiger Verbindungen. Herr Dr. Bernd Wrackmeyer und Herr Dr. Georg Schmidt-Sudhoff nahmen dankenswerterweise die oft schwierig zu erhaltenden ^{11}B -NMR-Spektren auf. Herrn Dipl.-Chem. Florian Holsboer bin ich für die Durchführung der ESCA-Messungen an den Platin-Komplexen zu Dank verpflichtet.

Nicht zuletzt möchte ich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises und allen Angestellten des Instituts für ihre Hilfe und Unterstützung danken.

Inhaltsübersicht

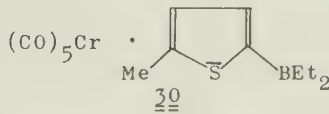
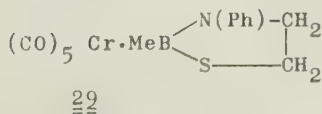
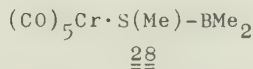
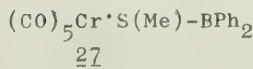
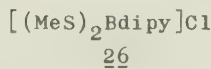
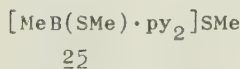
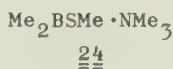
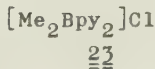
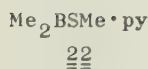
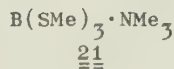
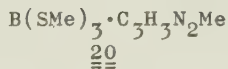
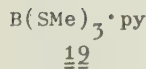
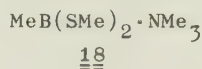
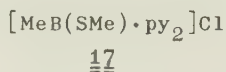
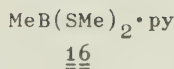
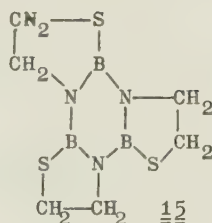
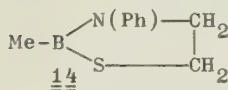
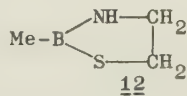
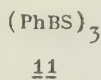
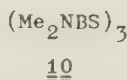
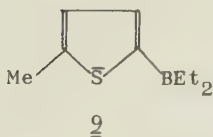
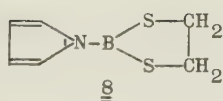
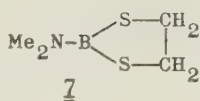
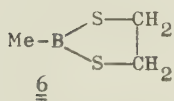
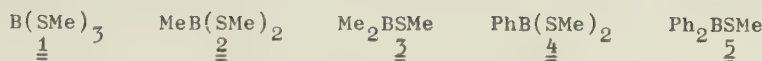
	Seite
A. <u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	
I. <u>Thioborane und ihre Amin-Addukte</u>	4
1) Darstellung und spektroskopische Eigenschaften einiger Thioborane	4
2) Aminaddukte von Bis(methylthio)methylboran	6
3) Aminaddukte von Tris(methylthio)boran	11
4) Aminaddukte von Methylthiodimethylboran	14
5) Diskussion	15
II. <u>Thioboran-chrom(0)-pentacarbonyl</u>	20
1) Methylthiodiphenylboran-chrompentacarbonyl	20
2) Methylthiodimethylboran-chrompentacarbonyl	21
3) 1-Phenyl-2-methyl-1,3,2-azathiaborolidinchrom- pentacarbonyl	23
4) 2-Diäthylboryl-5-methylthiophen-chrompenta- carbonyl	26
5) Diskussion	29
III. <u>Versuche zur Darstellung von Metall(0)-tetra- carbonylkomplexen (M=Cr,Mo) der Methylthioborane</u> ..	31
IV. <u>Borsulfol-metall(0)-tricarbonyl (M=Cr,Mo,W)</u>	33
1) Triphenylborsulfol-chrom(0)-tricarbonyl •3/2 Dioxan	34
2) Triphenylborsulfol-molybdän(0)-tricarbonyl •3/2 Dioxan	38
3) Triphenylborsulfol-wolfram(0)-tricarbonyl •3/2 Dioxan	39
4) IR-Spektren der Triphenylborsulfolkomplexe	39
5) Versuche zur Darstellung von weiteren Thioboran- chromtricarbonylen	43
6) Diskussion	44

V. <u>Eisentricarbonylkomplexe von Thioboranan</u>	48
1) Mit Bis(methylthio)methylboran	49
2) Mit weiteren Bis(methylthio)boranan	52
3) Mit 2-Dimethylamino-1,3,2-dithiaborolan	52
4) Mit Tris(dimethylamino)borsulfol	55
5) Diskussion	59
VI. <u>Versuche zur Darstellung von Bis(methylthio)phenyl- boran-kobalt- und nickelkomplexen</u>	61
VII. <u>Palladiumdichloridkomplexe von Thioboranan</u>	63
VIII. <u>Bis(triphenylphosphin)platin-Komplexe von Thioboranan</u>	66
1) Platinkomplexe von Thioboranan, Thiaborolanen und Borsulfolen	67
a) Darstellung und Eigenschaften	67
b) spektroskopische Untersuchungen und strukturelle Aspekte	72
2) Platinkomplexe von Thioboran-Aminaddukten	80
a) Darstellung und Eigenschaften	80
b) spektroskopische Untersuchungen und strukturelle Aspekte	81
3) Röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchun- gen	85
4) Diskussion	88
C. <u>Beschreibung der Versuche</u> =====	
I. <u>Apparative Hilfsmittel</u>	91
II. <u>Analysenmethoden</u>	92
III. <u>Physikalische Methoden</u>	93
IV. <u>Ausgangsverbindungen</u>	94
1) Methylthioborane	94
2) Dithiaborolane	94
3) 1-Phenyl-2-methyl-1,3,2-azathiaborolidin	95
4) Borsulfole	95
5) 2-Diäthylboryl-5-methylthiophen	96
6) Metallcarbonylverbindungen	96
7) Diorganylnitril-palladiumdichlorid	97
8) Bis(triphenylphosphin)-äthylen-nickel	97
9) Bis(triphenylphosphin)-äthylen-platin	98

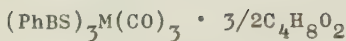
V.	<u>Methylthioboran-Aminaddukte und Boronium-</u> <u>verbindungen</u>	Seite 100
VI.	<u>Thioboran-chrom(0)-pentacarbonyl</u>	103
VII.	<u>Versuche zur Darstellung von Methylthioboran-</u> <u>metall(0)-tetracarbonylen (M=Cr,Mo)</u>	105
VIII.	<u>Borsulfol-metall(0)-tricarbonyl (M=Cr,Mo,W)</u>	106
IX.	<u>Eisentricarbonylkomplexe von Thioborane</u>	109
X.	<u>Versuche zur Darstellung von Bis(methylthio)phenyl-</u> <u>boran-kobalt-und nickelkomplexen</u>	112
XI.	<u>Thioboran-palladiumdichloridkomplexe</u>	114
XII.	<u>Bis(triphenylphosphin)platin-Komplexe von Thio-</u> <u>boranen</u>	116
D	<u>Zusammenfassung der Ergebnisse</u>	120
E	<u>Literaturverzeichnis</u>	123

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und der
nummerierten Verbindungen

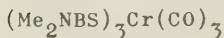
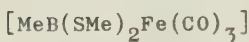
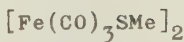
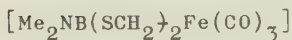
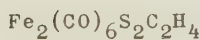
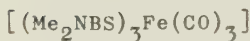
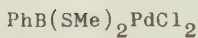
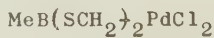
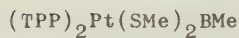
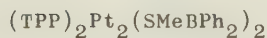
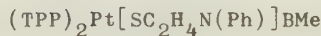
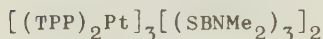
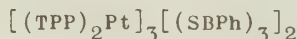
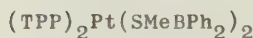
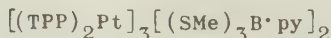
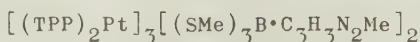
M	: Übergangsmetall
R	: organischer Rest, meist CH_3 oder C_6H_5
Me	: CH_3
Et	: C_2H_5
Ph	: C_6H_5
L	: Ligand
TPP	: Triphenylphosphin
py	: Pyridin
dipy	: δ, δ' -Dipyridyl
acac	: Acetylacetonat
FSDN	: Furmarsäuredinitril
THF	: Tetrahydrofuran
RT	: Raumtemperatur
LM	: Lösungsmittel
HV	: Hochvakuum
TMS	: Tetramethylsilan
Fp	: Schmelzpunkt
Z	: Zersetzung
Sdp	: Siedepunkt
Std.	: Stunden
Min.	: Minuten
IR	: Infrarot
s	: schwach
ss	: sehr schwach
mst	: mittelstark
st	: stark
sst	: sehr stark
Sh	: Schulter
NMR	: Kernmagnetische Resonanz
δ	: chemische Verschiebung
Δ	: Änderung der chem. Verschiebung
ber.	: berechnete Prozentwerte
gef.	: gefundene Prozentwerte



VI



M = Cr, Mo, W

31 32 3334353637383940414243444546474849505152535455565758

A Einleitung und Aufgabenstellung

Die Bindungen des Bors zu den Elementen Stickstoff, Sauerstoff und Fluor zeichnen sich durch kurze Bindungslängen und somit erhöhte Bindungsordnungen aus. Als Ursache dafür wurde ein ausgeprägter π -Bindungsanteil in der B-N-, B-O- und B-F-Bindung erkannt¹⁾. Die Bindungen des Bors zu den homologen Elementen Phosphor, Schwefel und Chlor sind noch nicht so ausführlich untersucht, doch legen Schwingungsspektren auch einen mäßigen π -Anteil in der B-Cl-Bindung nahe²⁾. Die B-S-Bindung sollte ebenfalls einen deutlich erkennbaren Doppelbindungscharakter besitzen, der schon zur Deutung der Struktur und Reaktivität von Thioborane herangezogen wurde³⁾. NMR- und schwingungsspektroskopische Untersuchungen führten jedoch zu dem Ergebnis, daß in der B-S-Bindung kein Doppelbindungsanteil enthalten ist⁴⁾. Die B-S-Valenzkraftkonstanten der Moleküle $B(SMe)_3$, Me_2BSH und $S(BMe_2)_2$ sind innerhalb der Fehlergrenze konstant und entsprechen dem Wert einer B-S-Einfachbindung⁴⁾. PE-Spektren zufolge ist in der Reihe $Me_{3-n}B(SMe)_n$ ($n=1,2,3$) insbesondere für Me_2BSMe eine nicht unbeträchtliche π -Wechselwirkung zwischen Bor- und Schwefel anzunehmen^{4a)}. Thioborane besitzen eine hohe Lewisacidität und sollten sich daher gut zur Adduktbildung mit Aminen eignen. Spektroskopische Untersuchungen bestätigen dieses Säure-Base-Verhalten⁵⁾ an den wenigen bekannten Verbindungen dieser Art⁶⁻⁸⁾. Durch eine systematische Untersuchung der Reaktionen von Methylthiomethylboranen $Me_{3-n}B(SMe)_n$ mit Aminen sollte daher versucht werden, Einblick in die Bildung und Stabilität dieser Verbindungen zu bekommen.

Die Thioborane besitzen an den Schwefelatomen basische Zentren und stellen daher potentielle Liganden für Metallkomplexe dar. Es sind jedoch erst wenige Verbindungen mit komplexgebundenen Thioborane bekannt. So alkylieren Grignard-Verbindungen in Äther nur zu einem geringen Teil Tris(alkylthio)borane, in guten Ausbeuten kann als weißer hygroskopischer Niederschlag das Thioboraneaddukt der Grignard-Verbindung $B(SR)_3 \cdot 3R'MgX$ isoliert werden⁹⁾.

Di(alkylthio)alkylboran bildet einen sehr stabilen Komplex mit HgCl_2 ^{10,11}).

Auch Übergangsmetallcarbonyle werden von Thioboranen komplexiert; die Verbindungen zeigen jedoch geringe Stabilität. $\text{Me}_2\text{BSMe}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ ¹²) scheint ein einfaches Thioboranaddukt zu sein, denn die ¹¹B-Verschiebung läßt keine Bor-Metall-Wechselwirkung erkennen, $\text{B}(\text{SMe})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ ¹³) wurde dagegen von uns als Olefin-analoger Komplex beschrieben, da dem Thioboran im Komplex eine erhebliche Akzeptorwirkung zukommt, wie die relativ hochliegenden $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen und das um +41 ppm hochfeldverschobene ¹¹B-Kernresonanzsignal erkennen lassen.

Die Thioborane verhalten sich somit ambivalent, sie haben wie auch die Aminoborane Lewis-saure und Lewis-basische Eigenschaften. Von Aminoboranen sind mehrere Metallcarbonyl-Komplexe bekannt¹⁴⁻¹⁷), in denen das Stickstoffatom im wesentlichen eine Donor-, das Boratom hingegen eine Akzeptorfunktion übernimmt. Diese Verbindungen sind formal als Olefin-Analoge anzusehen, besitzen jedoch eine sehr viel größere Stabilität als $\text{B}(\text{SMe})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ ¹³), in dem vermutlich die freie p-Bahnfunktion des Boratoms schlechter mit besetzten Bahnfunktionen des Chroms in Wechselwirkung treten kann, da der Bor-Chrom-Abstand durch den um etwa 50% erhöhten kovalenten Bindungsradius der Schwefelatome vergrößert wird. Trotzdem erfolgt in dieser Verbindung die Rückbindung hauptsächlich zum Boratom, Schwefel ist ein schlechterer Akzeptor, wie der Vergleich mit den tiefer liegenden CO-Frequenzen von (3,6,9-Trithiaundecan)-chromtricarbonyl¹⁸) zeigt.

Nach der Schwarzenbach-Pearson'schen Definition von Säure-Base-Wechselwirkungen sollten die Thioborane gute Liganden in Übergangsmetallkomplexen sein, der dem symmetrischen Triazin isoelektronische Borsulfolring sollte sich aufgrund seiner größeren "Weichheit" als Base gut als Ligand eignen. Dem steht jedoch entgegen, daß der Metall-Bor- Abstand für eine gute Überlappung der Orbitale wahrscheinlich sehr groß

ist und der Schwefel sehr viel schlechter zurückbindet als vergleichbare Phosphine ⁹¹⁾. In einem Thiophosphinchrompentacarbonylkomplex konnte die 1,2-Verschiebung der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe vom Schwefel zum Phosphor beobachtet werden ¹²⁾, die den besseren Ladungsausgleich in Phosphin-substituierten Metallcarbonylen unterstreicht.

In der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, weitere Thioborankomplexe von Metallcarbonylen darzustellen, um folgende Fragen zu klären:

- 1) Besitzen die Verbindungen alle eine mit $\text{B}(\text{SMe})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ vergleichbare geringe Stabilität? Wenn nicht, wie vermögen sie sich zu stabilisieren, wenn ja wie erfolgt die Zersetzung - unter Ligandablösung und Metallausscheidung oder unter Spaltung des Thioborans?
- 2) Überwiegt bei allen Thioborankomplexen die Rückbindung vom Metall in das leere p-Orbital des Boratoms bzw. in ein niedrigliegendes, leeres BS-Orbital, oder erfolgt sie unter gewissen Umständen nur zu den koordinierten Schwefelatomen?
- 3) Läßt sich eine Stabilisierung der Thioborankomplexe durch Übergang zu "schwereren", evtl. Triphenylphosphin-substituierten Metallen erreichen?
- 4) Welche Veränderungen ergeben sich, wenn man zu Komplexen mit formal positiven Oxidationsstufen übergeht, und wenn man Thioboran-Amine einsetzt, die keine Rückbindung des Metalls zum Boratom erlauben?

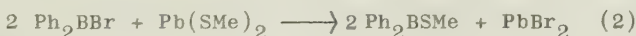
In der vorliegenden Arbeit konnten nicht alle Fragen umfassend beantwortet werden, da teilweise erhebliche Probleme bei der Durchführung geeigneter Versuche auftraten, doch es wurden viele interessante Aspekte und Ergebnisse erhalten, die einen Einblick in die recht komplizierte Chemie der Thioboran-Metallkomplexe erlauben.

B Beschreibung der Ergebnisse

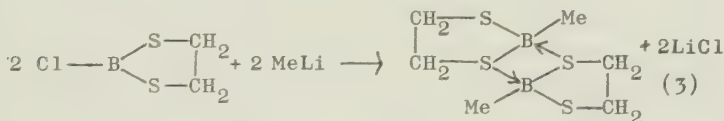
I. Thioborane und ihre Amin-Addukte

1) Darstellung und spektroskopische Eigenschaften einiger Thioborane

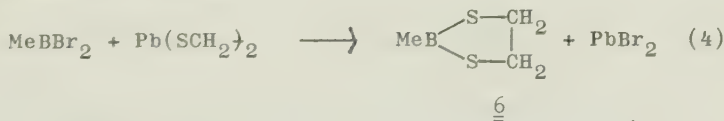
$B(SMe)_3$ ¹⁹⁾ 1, $MeB(SMe)_2$ ²⁰⁾ 2 und Me_2BSMe ²¹⁾ 3 sind schon lange beschrieben, desgleichen sind $PhB(SMe)_2$ ²²⁾ 4 und Ph_2BSMe ²³⁾ 5 bekannt. Letztere wurden über eine Redox - reaktion im Sinne von (1) erhalten, wir stellten sie jedoch nach (2) dar.



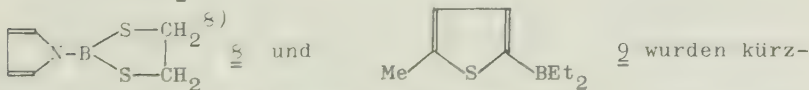
$MeB \begin{matrix} \diagup S-CH_2 \\ | \\ S-CH_2 \end{matrix}$ 6 wurde kürzlich als kristallines Dimeres beschrieben²⁴⁾, das sich gemäß (3) gebildet hat.



Wir erhielten diese Verbindung nach (4) als farblose klare Flüssigkeit, die bei 51°C/20 Torr siedet und in der das Borolan, wie die NMR-spektroskopische Untersuchung gezeigt hat, monomer vorliegt.



$Me_2NB \begin{matrix} \diagup S-CH_2 \\ | \\ S-CH_2 \end{matrix}$ 7 wurde auf analogem Weg dargestellt.



lich beschrieben²⁵⁾, während $(Me_2NBS)_3$ ²⁶⁾ 10 und $(PhBS)_3$ ²⁷⁾ 11 schon längere Zeit bekannt sind.

Beide Methoden, mit denen versucht wurde $\text{Me}-\text{B} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{CH}_2 \\ \text{S}-\text{CH}_2 \end{array} \quad \underline{12}$

darzustellen, führten zu einer Vielzahl von Produkten, deren destillative Auftrennung nicht möglich war: Bei der Reaktion von Methylbordibromid mit Cysteamin in Gegenwart der doppelt-molaren Menge Triäthylamin gemäß einer erwarteten Reaktion

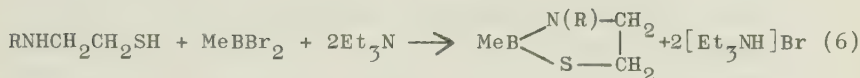


wurde ein Gemisch von drei flüssigen, borhaltigen Verbindungen ($\delta^{11}\text{B}$ bei -46,3 ppm, -53,2 ppm und -55,8 ppm) und des entsprechenden Borazins $(\text{MeBNCH}_2\text{CH}_2\text{SH})_3 \quad \underline{13}$ ($\delta^{11}\text{B}$ bei -35,5 ppm), einem weißen, flüchtigen Feststoff, erhalten. Eine Auftrennung der Produkte gelang nicht. Bei der Reaktion von Cysteamin, das mit Butyl-Lithium doppelt lithiiert und dann mit Methylbordibromid zur Reaktion gebracht wurde, konnten die Produkte in eine niedrig- und höhersiedende Flüssigkeit aufgetrennt werden; in beiden wurde das Borazin $(\text{MeBNCH}_2\text{CH}_2\text{SH})_3 \quad \underline{13}$ spektroskopisch nachgewiesen. Die höhersiedende Fraktion enthielt eine weitere borhaltige Verbindung ($\delta^{11}\text{B}$ bei -53,9 ppm), die niedrigsiedende Boralkyle ($\delta^{11}\text{B}$ bei -86,2 ppm), die mit Triäthylamin ein Addukt bildeten und durch mehrmalige, fraktionierte Destillation auf ca. 90% angereichert werden konnten. Im Massenspektrum wurde als flüchtigster Bestandteil Diäthylmethylboran neben wahrscheinlich höheren Alkylboranen und $\underline{13}$ identifiziert. Das Molekulation $m_{\text{BC}_5\text{H}_{13}}^+ : 83/84$ ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$) hat nur

eine relative Intensität von 15% und fragmentiert wie folgt: $m-2\text{H}$, $m-\text{CH}_2$, $m-\text{C}_2\text{H}_3$, $m-\text{C}_2\text{H}_5$, $m-\text{C}_3\text{H}_6$, $m-(\text{C}_2\text{H}_5+\text{CH}_3)$, $m-(\text{C}_2\text{H}_5+\text{CH}_3+2\text{H})$, $m-2\text{C}_2\text{H}_5$. Außerdem erscheinen die Massenpeaks der borfreien, abgespaltenen Alkylgruppen: C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_3 und CH_3 . Wie diese Boralkyle bei der Reaktion entstehen und welche weiteren Verbindungen vorliegen, konnte nicht geklärt werden. Möglicherweise laufen die Reaktionen radikalisch ab und werden dadurch vielschichtig und unübersichtlich.

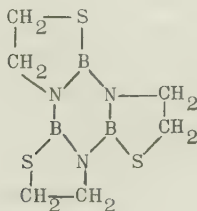
Substituiert man ein H-Atom der NH_2 -Funktion des Cysteamins mit einer Alkyl- oder Arylgruppe, so geht die Reaktion mit

MeBBr_2 in Gegenwart von Triäthylamin in die gewünschte Richtung (6).



Auf diesem Weg kann aus dem N-Phenylcysteamin leicht

$\text{MeB} \begin{array}{l} \text{N(Ph)-CH}_2 \\ \text{S-CH}_2 \end{array}$ gewonnen werden. Bis jetzt war dieser Heterozyklus nur am Borazinring ankondensiert bekannt²⁸⁾. Seine Bildung wurde auf die hohe Bildungstendenz des Borazins 15



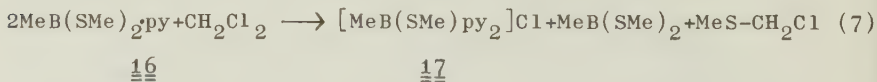
15
==

zurückgeführt, jedoch zeigt auch das freie 1,3,2-Azathiaborolidin eine gute thermische Stabilität und wird durch Sauerstoff nur sehr langsam an der Methyl-Bor-Bindung oxidiert.

2) Aminaddukte von Bis(methylthio)methylboran

Bei der Umsetzung von MeB(SMe)_2 2 mit Pyridin in Benzol erhält man nach vorsichtiger Pentanzugabe das Addukt $\text{MeB(SMe)}_2 \cdot \text{py}$ 16 in weißen Nadeln, die bei $34-36^\circ\text{C}$ unter Zersetzung schmelzen. Gibt man mehr Pentan zu der Lösung, so fällt das restliche Addukt als Öl aus, das jedoch im Kühlschrank zu einer durchsichtig kristallinen Masse erstarrt. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und löst sich gut in Benzol.

Versucht man das Addukt aus Methylenchlorid umzukristallisieren, so erhält man in nur 40 proz. Ausbeute ein weißes, feinkristallines salzartiges Produkt. Es schmilzt bei 150 - 160°C unter Zersetzung, d.h. um 120°C höher als das oben beschriebene Addukt 16. Seine Dichte ist vergleichsweise hoch. An der Luft ist es relativ stabil. Die gute Löslichkeit in Wasser, die primär ohne Zersetzung erfolgt, spricht nicht gegen einen ionischen Charakter der Verbindung. Die Gesamtanalyse und die spektroskopischen Daten zeigen, daß sich das Boroniumsalz $[\text{MeB}(\text{SMe})\text{py}_2]\text{Cl}$ 17 gebildet hat. Trotz nicht allzuhoher Basenstärke ist Pyridin ($\text{pK} = 8,8$) infolge seiner geringen sterischen Anforderungen und hohen Nucleophilie zur Boroniumsalzbildung in nahezu idealer Weise befähigt²⁹). Daß bei der Salzbildung ein so starkes Nucleophil wie die Methylthiogruppe austritt, wurde bis jetzt nur von B.M.Mikhaylov und Mitarbeitern für das Methylthio-boran BH_2SMe beobachtet, das bei der Einwirkung von Dimethylamin oder Pyridin in CCl_4 , CH_2Br_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ oder PhCH_2Br ein Boroniumsalz $[\text{L}_2\text{BH}_2]\text{X}$ ($\text{L} = \text{HNMe}_2$, py) bildet³⁰). Dies ist nur durch den Austausch von MeS^- gegen Cl^- bzw. Br^- möglich und führt zu einem im Vergleich zum einfachen Addukt energieärmeren Produkt. Bei der von uns durchgeführten Reaktion entsteht dabei $\text{MeS-CH}_2\text{Cl}$, das nach der Abtrennung vom Addukt und vorsichtigem Abdunsten des LM als gelbes, bei 105-108°C siedendes Öl zurückbleibt (Lit.-wert³¹); 110-112°C) Danach findet in CH_2Cl_2 folgende Reaktion statt:



Bis(methylthio)methylboran 2 und Trimethylamin bilden ebenfalls ein in Nadeln kristallisierendes äußerst hygroskopisches Addukt $(\text{MeS})_2\text{BMe} \cdot \text{NMe}_3$ 18, das sich in Benzol und in Methylenchlorid ohne zu reagieren gut löst und sich im Ölpumpenvakuum langsam verflüchtigt. Anscheinend zerfällt es unter vermindertem Druck wieder in die Ausgangsverbindungen, die abkondensiert werden. $(\text{MeS})_2\text{BMe} + \text{NMe}_3 \rightleftharpoons (\text{MeS})_2\text{BMe} \cdot \text{NMe}_3 \quad (8)$

Die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften der dargestellten Addukte sind Tab.1 zu entnehmen.

Die ^{11}B -Signale der Addukte sind verglichen mit 2 stark zu höherem Feld verschoben, wie es beim Übergang von dreiz- zu vierbindigem Bor zu erwarten ist ⁹²⁾. Obwohl Trimethylamin im Vergleich zu Pyridin die stärkere Base ist, ist die elektronische Abschirmung des Boratoms im Addukt 18 nicht so gut wie beim Pyridin 16. Zwar kann das Pyridin die formal positive Ladung am Stickstoff teilweise über den Ring delokalisieren, doch sollte das Orbital des nicht bindenden Elektronenpaares im Trimethylamin durch seinen grösseren p-Charakter besser mit dem leeren Orbital des Boratoms überlappen. Trimethylamin weist aber eine größere Raumerfüllung als Pyridin auf - wahrscheinlich kann es sich dem Thioboran nicht genügend nähern, worauf auch der Zerfall des Adduktes im Vakuum hindeutet. Das Boratom des Boroniumsalzes 17 hat die vergleichsweise beste Abschirmung, da zwischen Elementen der gleichen Periode (B,N) eine bessere Überlappung der bindenden Orbitale möglich ist, als zwischen Elementen verschiedener Perioden (B,S), und die positive Ladung des Kations über die Pyridinringe delokalisiert werden kann.

Die Protonenresonanzspektren der Addukte zeigen für die B-Methyl- und S-Methylprotonen ebenfalls eine Verschiebung der Signale zu höherem Feld. Für die B-Methylprotonen ergibt sich jedoch der entgegengesetzte Gang im Vergleich zur Verschiebung der ^{11}B -Signale: Im Trimethylaminaddukt 18 erfahren sie die stärkste Verschiebung (+0,52 ppm), im Pyridinaddukt 16 ist sie geringer (+0,30 ppm) und im Boroniumkation 17 werden sie fast nicht verschoben (-0,05 ppm). Vermutlich ist die schlechtere Abschirmung in 16 auf den Ringstrom des koordinierten Pyridins zurückzuführen. Die Substitution der Methylthiogruppe durch ein zweites Pyridin bewirkt in 17 eine weitere Hochfeldverschiebung des ^{11}B -Signals; durch Bildung des Kations kann jedoch die Abschirmung an der B-Methylgruppe nicht verbessert werden.

Tab. 1 Physikalische und spektroskopische Daten der Aminaddukte von
Bis(methylthio)methylboran

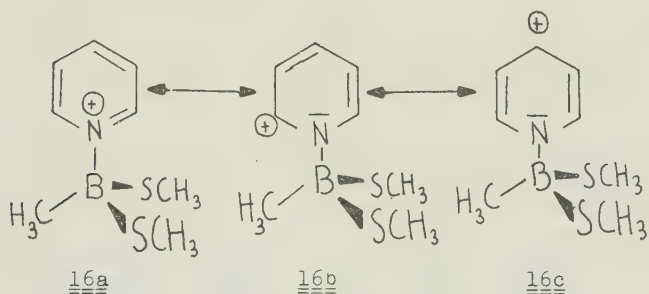
Verbindung	Fp, [°C]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\Delta^1\text{H}$ [ppm]	$\nu_{\text{as}}(\text{BS}_2)$ [cm ⁻¹]	ν_{CH_3} [cm ⁻¹]
MeB(SMe)_2	$\underline{\underline{2}}$	-66,3 ^a	-0,88 ^b -2,20		1052 ⁴ 1026	775
py			-7,3 ^b -7,6			
NMe_3			-1,99 ^c			
$\text{MeB(SMe)}_2 \cdot \text{py}$	$\underline{\underline{16}}$ 34-36, Z	-14,9 ^a	-0,58 ^b (3) -1,81 (6) -7,64 (2,1) -7,97 (1,1) -9,07 (2,1)	+0,30 (3) +0,39 (6) -0,34 (2,1) -0,67 (1,1) -1,47 (2,1)	948 927	772
$[\text{MeB(SMe)py}_2]^+\text{Cl}^-$ 17 150-160, Z	$\underline{\underline{17}}$	-9,3 ^b	-0,93 ^b (3) -1,86 (3) -8,05 (4,1) -8,30 (2) -9,03 (4,1)	-0,05 (3) +0,34 (3) -0,75 (4,1) -1,0 (2) -1,43 (4,1)	975 950	793
$\text{MeB(SMe)}_2 \cdot \text{NMe}_3$	$\underline{\underline{18}}$ 55-57, Z	-18,7 ^b	-0,36 ^b (2,9) -1,96 (6) -2,58 (9)	+0,52 (2,9) +0,24 (6) -0,59 (9)	948 927	813 748

a) Benzol
b) CH_2Cl_2
c) CCl_4

Z = Zersetzung
 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 = 0 \text{ ppm}$
TMS = 0 ppm

Die Flächenverhältnisse der
Protonenresonanzsignale sind
in Klammern angegeben

Die Verschiebung der S-Methylprotonen um etwa +0,3 ppm liegt im erwarteten Bereich, da durch die Adduktbildung eine Wechselwirkung der nicht-bindenden Elektronenpaare des Schwefels mit dem Boratom nicht mehr möglich, d.h. die Elektronendichte am Schwefel erhöht ist. Die Ringprotonen des Pyridins zeigen die erwartete geschwächte elektronische Abschirmung. Die Signale der o-Protonen sind mit fast -1,5 ppm am stärksten verschoben, doch auch die p-Protonen erfahren eine relativ große Verschiebung (-0,67 ppm bzw. 1,0 ppm) im Vergleich zu den m-Protonen (-0,34 ppm bzw. 0,75 ppm). Dies führt zu einer Aufspaltung des Multipletts der im ungebundenen Pyridin gleichwertigen m- und p-Protonen in zwei "Dubletts". Die unterschiedlich starke Verschiebung der Pyridinprotonen ist auf die ungleiche Verteilung der durch Adduktbildung am Stickstoff entstandenen formal positiven Ladung über den Ring zurückzuführen.



Bei der Boroniumsalzbildung kann die positive Ladung des Kations auf die Pyridinringe verteilt werden. Dies bewirkt eine stärker verminderte Elektronendichte im besonderen an den m- und p-Protonen im Ring. In 18 zeigt das Signal der N-Methylprotonen die durch die Positivierung des Stickstoffs erwartete Verschiebung (-0,59 ppm) zu tieferem Feld. Die IR-Spektren der Addukte (in Nujol aufgenommen) zeigen eine langwellige Verschiebung der antisymmetrischen BS_2 -

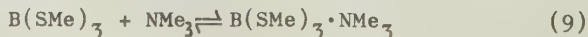
Schwingung. Dies entspricht einer Lockerung der BS-Bindung, hervorgerufen durch die Vierbindigkeit und den Verlust der schwachen $p\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkung des Boratoms. Die ν -SCH₃-Schwingungen werden bei der Adduktbildung nur wenig verschoben; die ν -NCH₃-Schwingung in 18 liegt bei 813 cm⁻¹.

3) Aminaddukte von Tris(methylthio)boran

Das bei der Reaktion von B(SMe)₃ 1 mit Pyridin in Benzol gebildete Addukt B(SMe)₃·py 19 kann mit Pentan als weißer, feinkristalliner Niederschlag ausgefällt werden. Es schmilzt bei 83-90°C unter Zersetzung, ist nur noch schwach hygroskopisch und somit stabiler als das entsprechende Addukt von 2. Es ist gut in Benzol und Methylenchlorid löslich. In Methylenchlorid tritt keine Boroniumsalsbildung ein. Erwärmt man jedoch eine Lösung von Pyridin und 1 (Molverhältnis: 3:1) in CH₂Cl₂ 20 Std. zum Sieden, so beobachtet man ein gegenüber dem Addukt 19 deutlich verschobenes ¹¹B-Signal bei -12,3 ppm. Auf Pentanzugabe fällt aus dieser Lösung jedoch wieder 19 aus. Das Boroniumsals scheint sich in Gegenwart von Methylenchlorid nicht zu bilden, vielleicht ist dazu ein stärker elektrophiles LM wie Chloroform oder Bromoform nötig.

Mit N-Methylimidazol bildet 1 ebenfalls ein gelblich-weißes, feinkristallines Addukt B(SMe)₃·C₃H₃N₂Me 20, das sehr stabil und noch schwächer hygroskopisch als 19 ist. Es schmilzt bei 104-108°C unter Zersetzung und ist ebenfalls in Benzol und Methylenchlorid gut löslich.

Leitet man in eine Lösung von 1 in Benzol einen starken Trimethylamin-Strom ein, so fällt ein feinkristalliner, weißer Niederschlag von B(SMe)₃·NMe₃ 21 aus. Beim Abfritten zerfällt er jedoch wieder in seine Komponenten. Dem zufolge liegt ein Gleichgewicht

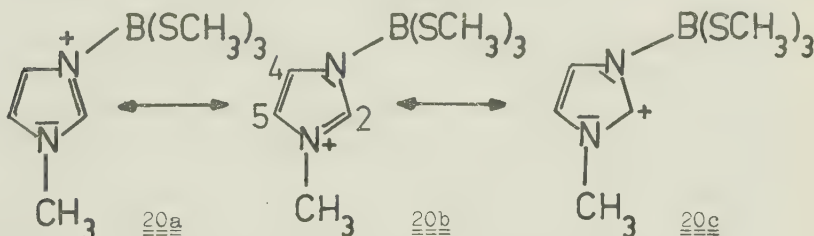


vor. Das Addukt besitzt daher einen hohen Trimethylamin-

Partialdruck; im Filtrat kann unverändertes 1 nachgewiesen werden.

Die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften der Addukte 19 und 20 sind in Tab.2 zusammengefaßt. Die Verschiebung der ^{11}B -Signale erfolgt in den Addukten wie erwartet zu höherem Feld, sie beträgt im Pyridinaddukt 19 jedoch nur +36,7 ppm gegenüber +54,5 ppm im Methylimidazoladdukt 20.

N-Methylimidazol besitzt als Elektronenüberschußheterozyklus am Stickstoffatom eine größere Elektronendichte als Pyridin, ist also eine stärkere Base. Durch Adduktbildung wird die formale Symmetrie des Moleküls erhöht. Dies bedingt eine besonders gute Resonanzstabilisierung des Imidazolringes (vgl.20a-20c) und trägt zu einer stärkeren Säure-Base-Wechselwirkung bei.



Die Protonenresonanzspektren der Addukte zeigen die erwartete Verschiebung der S-Methylprotonen zu höherem Feld. Sie ist für das Imidazoladdukt 20 (+0,54 ppm) größer als für das Pyridinaddukt 19 (+0,37 ppm). Dies steht in Übereinstimmung mit der höheren Basizität des Imidazols. Die Pyridinprotonen erfahren in 19 vergleichbare Verschiebungen wie in 16, die Abschirmung der o- und p-Protonen nimmt wieder stärker ab als die der m-Protonen. Im Methylimidazoladdukt 20 verteilt sich die positive Formalladung hauptsächlich auf die beiden Stickstoffatome. Dadurch wird das Signal der N-Methylprotonen um -0,31 ppm verschoben, das der CH-Gruppe in

Tab. 2 Physikalische und spektroskopische Daten der Tris(methylthio)boran-Addukte

Verbindung	Fp. [°C]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\Delta^1\text{H}$ [ppm]
$\text{B}(\text{SMe})_3$	$\underline{\underline{1}}$	-60,7 ^{a)}	-2,37 ^{c)}	
py			-7,3 ^{b)} -7,6	
Me-Imid.			-3,61 ^{b)} -6,90 -6,98 -7,38	
$\text{B}(\text{SMe})_3 \cdot \text{py}$	$\underline{\underline{19}}$	-24,0 ^{b)}	-2,0 ^{b)} (9) -7,56 (2) -7,9 (1,1) -9,03 (2)	+0,37 -0,26 -0,60 -1,43
$\text{BSMe}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{Me}_2$	$\underline{\underline{20}}$	-6,2 ^{b)}	-1,83 ^{b)} (9) -3,92 (3,3) -7,17 (1) -7,55 (1) -8,41 (1)	+0,54 -0,31 -0,27 -0,57 -1,03

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ = 0 ppm a) in Benzol Z = Zersetzung
 TMS = 0 ppm b) in CH_2Cl_2
 $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{Me}_2$ = N-Methylimidazol c) in Dioxan

Die Flächenverhältnisse der Protonenresonanzsignale sind in Klammern angegeben

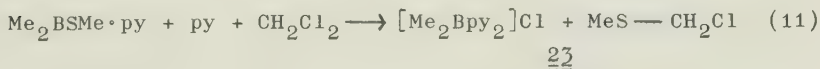
2-Stellung, die durch die Nachbarschaft zu beiden Stickstoffatomen am stärksten von der Abnahme der Elektronendichte betroffen ist, sogar um $-1,03$ ppm. Der Einfluß der Ladung auf die Protonen 4 ($-0,57$ ppm) und 5 ($-0,27$ ppm) ist dagegen vergleichsweise klein. Die antisymmetrische BS_3 -Schwingung des Tris(methylthio)borans 1 bei $931/906\text{cm}^{-1}$ ³²⁾ wird durch die Adduktbildung langwellig verschoben und fällt in den Bereich der Ringschwingungen. Sie kann deshalb nicht mehr eindeutig zugeordnet werden, liegt jedoch zwischen 700 und 800cm^{-1} .

4) Aminaddukte von Methylthiodimethylboran

Auch Me_2BSMe 3 bildet mit Pyridin in Benzol oder Methylenchlorid das Addukt 22, das sich mit Pentan als hellgelbes Öl ausfällen läßt. $Me_2BSMe + py \rightleftharpoons Me_2BSMe \cdot py$ 22 (10). Es ist relativ temperaturstabil (Zersetzung bei $70-80^\circ\text{C}$) und hydrolysiert an feuchter Luft nur langsam.

Erwärmt man 22 mit Pyridin im Molverhältnis 1:2 in Methylenchlorid 20 Std. zum Sieden, so ist keine Veränderung der Lage der ^1H - und ^{11}B -Signale zu beobachten. Auf Zugabe von Pentan fällt wieder 22 als Öl aus.

Bei -20°C kristallisiert jedoch aus der schwereren öligen Phase im Reaktionskolben langsam ein Boroniumsalz aus. Nach 7 Tagen hat sich das Öl vollständig in eine farblose Kristallmasse umgewandelt. In Analogie zu 17 hat sich gemäß (11) $[Me_2Bpy_2]Cl$ 23 gebildet.



23 zeichnet sich durch gute thermische Stabilität (Zersetzung bei $88-90^\circ\text{C}$), relativ hohe Dichte und gute Löslichkeit in Methylenchlorid und Wasser aus. In Wasser tritt keine Hydrolyse ein. Das Bromid dieses Kations ist bereits beschrieben ³³⁾. Ungewöhnlich ist jedoch, daß sich 23 nicht in der Reaktionslösung sondern erst in einer Zweiphasen -

reaktion gebildet hat. Gründe hierfür sollen später diskutiert werden.

Tab.3 enthält die physikalischen und spektroskopischen Daten des Addukts 22, der Boroniums Salze und des von H.Vahrenkamp⁶⁾ dargestellten Trimethylamin-Addukts 24.

Das ¹¹B-Signal erfährt im Pyridin-Addukt 22 mit +70,5 ppm die größte Verschiebung, es zeigt die beste Abschirmung am Boratom, da nun zwei Methylthiogruppen mit - J-Effekt durch Methylgruppen mit + J-Effekt ersetzt worden sind. Das Boroniumsalz 23 erreicht nicht ganz die gute Abschirmung: Obwohl das Pyridin im Vergleich zur Methylthiogruppe der bessere Bindungspartner für das Boratom ist und zu einer besseren Abschirmung führen sollte, bewirkt die positive Ladung einen entgegengesetzten Effekt.

Demgemäß ist die Verschiebung des Protonensignals der B-Methylprotonen für das Addukt 22 (+0,43 ppm) größer als für das Salz 23 (+0,12 ppm). Die Verschiebung der S-Methylprotonen in 22 (+0,54 ppm) liegt im erwarteten Bereich. Wie für 17 beobachtet, werden die Signale der m- und p-Protonen in 23 stärker verschoben als im Addukt 22. Die o-Protonen weisen dagegen die größte Verschiebung zu tieferem Feld auf.

Die ν (BS)-Schwingung, die im Me₂BSMe 3 bei 575 cm⁻¹ liegt⁴⁾, ist aufgrund ihrer tiefen Lage in 22 nicht mehr zu identifizieren.

5) Diskussion

Die Lewis-Acidität der Methylthioborane genügt, um mit Aminen Addukte zu bilden. Die Methylthio-Gruppe hat jedoch einen relativ großen Raumbedarf, so daß nur "kleine" Amine genügend nah an das Boratom herankommen, um eine feste BN-Bindung zu bilden. Pyridin und andere Stickstoffheterozyklen ohne sperrige Substituenten haben einen vergleichsweise geringen Raumbedarf, die Addukte bilden sich problemlos. Trimethylamin besitzt eine deutlich größere Raumerfüllung als

Tab. 3 Physikalische und Spektroskopische Daten der Aminaddukte von
Methylthiodimethylboran

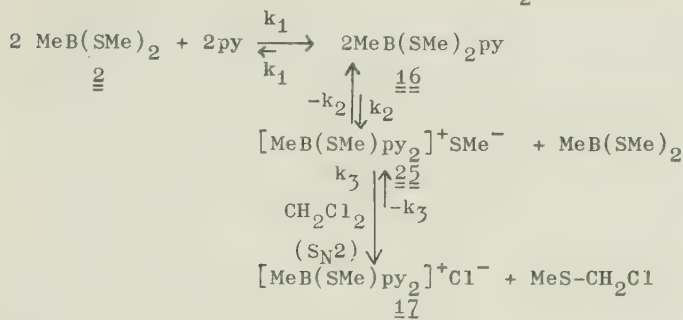
Verbindung	Fp. [°C]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\Delta^1\text{H}$ [ppm]
Me_2BSMe	<u>2</u>	-74,0 ^a	-0,68 ^a -2,12	
py			-7,3 a) -7,6	
$\text{Me}_2\text{BSMe} \cdot \text{py}$	<u>22</u>	- 3,5 ^a	-0,25 ^a (6) -1,58 (29) -7,58 (2,1) -7,91 (1,2) -8,85 (2,1)	+0,43 +0,54 -0,28 -0,61 -1,25
$[\text{Me}_2\text{Bpy}_2]^+\text{Cl}^-$	<u>23</u>	88-90 Z - 6,9 ^a	-0,56 ^a (6) -8,03 (4) -8,31 (2,2) -8,85 (4)	+0,12 -0,73 -1,01 -1,25
$[\text{Me}_2\text{Bpy}_2]^+\text{Br}^-$	<u>130</u>	- 6,3 ^b	-0,51 ^b -7,88 -8,37 -8,65	+0,17 -0,58 -1,07 -1,05
$\text{Me}_2\text{BSMe} \cdot \text{NMe}_3$	<u>24</u>	65 - 7,3 ^d	+0,04 ^c -1,76 -2,54	+0,72 +0,36 -0,55

Z = Zersetzung

i - TMS = 0 ppm c) in CCl_4 d) in Benzol

Die Flächenverhältnisse der Protonenresonanzsignale sind in Klammern angegeben

sei zunächst am Beispiel des MeB(SMe)_2 erläutert:

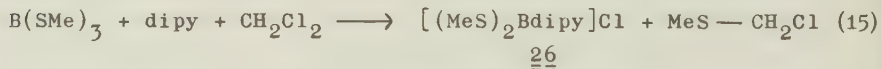


Das zunächst rasch gebildete Addukt 16 befindet sich in Lösung im Gleichgewicht mit seinen Ausgangsprodukten. Obwohl das vierbindige Boratom in 16 abgesättigt ist, ermöglicht der - J-Effekt der Liganden den nucleophilen Angriff eines weiteren Pyridinmoleküls, das im Gleichgewicht frei vorliegt, im Sinne einer $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion, wobei gleichzeitig eine Methylthiogruppe austritt. Diese Reaktion kann nur in geringem Ausmaß erfolgen, da das entstehende Produkt 25 mit seinem stark nucleophilen Anion SMe^- sehr energiereich sein muß. Das Gleichgewicht ist deshalb weit nach 16 verschoben. In Methylenchlorid führt jedoch der Angriff der energiereichen Methylthiogruppe am C-Atom des CH_2Cl_2 in einer $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion unter Abspaltung des energieärmeren Cl^- -Ions zum isolierbaren Salz 17, das so energiearm ist, daß die Reaktion trotz der oben postulierten energiereichen Zwischenstufe 25 vollständig in dieser Richtung abläuft.

Bei diesem Mechanismus sind zwei Faktoren zu berücksichtigen: Die Elektrophilie des Addukts muß groß genug sein, damit ein weiteres Pyridinmolekül angreifen kann, und die Raumerfüllung der Substituenten am Boratom darf nicht zu groß sein, damit dieser Angriff unter Umklappen des Tetraeders möglich ist. Im $\text{Me}_2\text{BSMe} \cdot \text{py}$ 22 ist die Elektrophilie des Boratoms in Lösung wahrscheinlich nicht ausreichend, da die beiden Methylgruppen einen + J-Effekt auf das Boratom ausüben (beste Abschirmung: ^{11}B bei -3,5 ppm). In einer Zwei-

phasenreaktion bildet sich jedoch langsam das Boroniumsalz 23. Die Bildung ist vermutlich auf die erhöhte Pyridinkonzentration in der öligen Phase zurückzuführen; das Salz kann direkt auskristallisieren, wobei eine relativ große Gitterenergie frei wird. $B(SMe)_3 \cdot py$ 19 besitzt zwar eine ausreichende Elektrophilie, doch die Raumerfüllung der Methylthiogruppen ist so groß, daß der Angriff eines zweiten Pyridinmoleküls stark erschwert ist. Es bildet sich in Lösung nur ein lockeres Addukt, aber es kommt nicht zum Austritt einer Methylthiogruppe. Im $MeB(SMe)_2 \cdot py$ 16 ist dagegen die Raumerfüllung der Gruppen am Boratom noch nicht so groß und die Elektrophilie des Boratoms noch ausreichend, so daß das Boroniumsalz 17 rasch gebildet wird. Mit einem bifunktionellen sterisch anspruchslosen Amin wie Dipyridyl konnte es nach dieser Betrachtung möglich sein, aus Tris(methylthio)boran 1 eine Boroniumverbindung mit zwei Methylthiogruppen darzustellen.

Die Boroniumverbindung konnte inzwischen nach (15) dargestellt werden



26 ist eine hellgelbe, feinkristalline Substanz, die sich in CH_2Cl_2 und H_2O gut löst und ab $190^\circ C$ unter Dunkelfärbung zersetzt. Das ^{11}B -Signal ($-11,5$ ppm) ist wie das Signal der S-Methylprotonen ($-1,31$ ppm) zu höherem Feld verschoben. Die Dipyridylprotonen ($-8,25$ ppm; $-8,95$ ppm; $-10,55$ ppm) sind erwartungsgemäß bei tieferem Feld zu beobachten. Die Darstellung eines einfachen Addukts $B(SMe)_3 \cdot dipy$ gelang dagegen nicht.

II Thioboran-chrom(0)-pentacarbonyl

Chrom(0)-pentacarbonylkomplexe von Thiostannanen lassen sich nach dem direkten oder indirekten photochemischen Verfahren⁶⁾ aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und den Thiostannanen in THF darstellen¹²⁾. Entsprechend erhält man durch Reaktion von frisch dargestelltem $\text{THF} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ ³⁴⁾ mit Thioborane in THF bei RT die Thioborankomplexe:



Auch 2-Diäthylboryl-5-methylthiophen 2 verdrängt das THF und koordiniert an die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe.

Versucht man, nach Abziehen des LM die Komplexe umzukristallisieren, so zersetzen sie sich unter Braunfärbung und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Ausscheidung. Deshalb werden sie nur kurz (15-30 Min) im Hochvakuum getrocknet und unmittelbar danach analysiert bzw. vermessen. Sie sind auch aus $\text{CH}_3\text{CNCr}(\text{CO})_5$ ³⁵⁾ in Dioxan bei RT darstellbar. Diese Methode bietet jedoch gegenüber der THF-Verdrängung keine Vorteile. $\text{FSDN} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ ³⁶⁾ (FSDN = Furmarsäuredinitril) liefert dagegen bei der Reaktion mit Me_2BSMe 3 bzw. Ph_2BSMe 2 in Benzol oder Dioxan nur unreine, teilweise pyrophore Produkte und eignet sich zur Darstellung dieser Komplexe nicht.

1) Methylthiodiphenylboran-chrompentacarbonyl

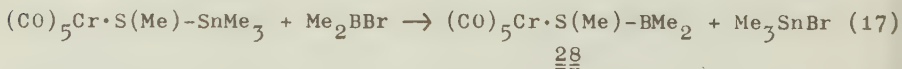
Die Komplexverbindung $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{S}(\text{Me})\text{-BPh}_2$ 27 konnte nur als gelbes, zähefestes Produkt dargestellt werden, das sich bei RT einige Stunden ohne Zersetzung halten und bei -20°C über mehrere Tage aufbewahren läßt. Es ist in Dioxan, THF, Benzol und CH_2Cl_2 sehr gut, in Pentan mäßig gut löslich und schmilzt bei $40-50^\circ\text{C}$ zu einem gelben, rasch dunkelwerdenden Öl. Sein ^{11}B -Signal ist sehr breit und gegenüber dem des freien Liganden 2 um $+22$ ppm auf -45 ± 1 ppm verschoben. Auch das ^1H -Signal der S-Methylprotonen erscheint bei höherem Feld ($-1,80\text{ppm}$, Verschiebung um $+0,4\text{ppm}$). Die

Lage des "Phenylgebirges" bei $-7,4$ ppm hat sich dagegen kaum verändert. Die verbesserte Abschirmung des ^{11}B -Kerns und der S-Methylprotonen erstaunt zunächst, da bei einer reinen Donorbindung des Schwefels zum Metallatom eine Verschiebung in umgekehrter Richtung zu erwarten wäre. Das Metallatom scheint jedoch merklich zurückzubinden, evtl. auch mit der BS-Bindung in Wechselwirkung zu treten, wodurch sich die Hochfeldverschiebung erklären läßt.

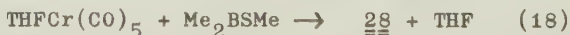
Das IR-Spektrum zeigt vier CO-Valenzschwingungen ($A_1(2)$: $2070\text{cm}^{-1}\text{s}$, B_1 : $1980\text{cm}^{-1}\text{mst}$, E : $1940\text{cm}^{-1}\text{sst}$, $A_1(1)$: $1910\text{cm}^{-1}\text{st}$). Für einen Komplex $\text{LCr}(\text{CO})_5$ der lokalen Symmetrie C_{4v} wären nur 3 Banden zu erwarten³⁷⁾, die Symmetrierniedrigung durch den Liganden $R_2\text{BSR}'$ ist jedoch ausgeprägt genug, daß, wie schon in anderen Fällen beobachtet³⁸⁻⁴¹⁾, vier CO-Valenzschwingungen IR-aktiv werden. Die $\uparrow(\text{BS})$ -Schwingung wird von $931/899\text{cm}^{-1}$ ⁴⁾ auf $925/893\text{cm}^{-1}$ verschoben, die Verschiebung ist also nur gering, die BS-Bindung wird praktisch weder gelockert noch verstärkt.

2) Methylthiodimethylboran-chrompentacarbonyl

Dieser Komplex wurde schon beschrieben¹²⁾, jedoch auf anderem Wege dargestellt:



Wir erhielten ihn durch THF-Verdrängung nach (18):



Er zeigt ähnliche Eigenschaften wie 27, ist jedoch thermisch instabiler und daher schwieriger zu isolieren.

28 ist ein hellgelbes, in allen gängigen LM gut lösliches Öl und läßt sich in der Tiefkühltruhe maximal nur 24 Std. aufbewahren. Der Vergleich der spektroskopischen Daten des durch Ligandenverdrängung dargestellten mit dem beschriebenen Komplex¹²⁾ zeigt gravierende Unterschiede auf.

Tab. 4 Vergleich der physikalischen und spektroskopischen Daten der
Methylthiodimethylboran-chrompentacarbonyle dargestellt nach
(17) und (18)

Verbindung	Zersetzung Farbe	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\Delta^1\text{H}$ [ppm]	$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹]
Me_2BSMe		-74,0 ^a	-0,68 ^a		
			-2,12		
			-0,72 ^c		
			-1,87		
$(\text{CO})_5\text{CrS}(\text{Me})\text{-BMe}_2$	hellgelbes Öl	-52,5 ^b	-0,32 ^a	+0,36ppm	2070 s
nach (18)	rasche Braun- färbung bei RT (2-3h)		-1,89	+0,23ppm	1980 mst
		-53,3 ^c	-0,38 ^c	+0,34ppm	1940 sst
			-1,50	+0,37ppm	1910 st
$(\text{CO})_5\text{CrS}(\text{Me})\text{-BMe}_2$	12) orangegelbes Öl, rasche Schwarzfärbung bei RT (1h)	-72,9 ^c	-0,63 ^c	+0,09ppm	2069 s
nach (17)			-1,52	+0,35ppm	1984 mst
					1944 sst
					1934 sst
					1924 mst

a) in CH_2Cl_2 $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2 = 0$ ppm

b) in THF TMS = 0 ppm

c) in Benzol

In Tab.4 werden alle Daten gegenübergestellt. Die von uns beobachtete Hochfeldverschiebung des ^{11}B -Signals um +21,5 ppm entspricht der des analogen $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{S}(\text{Me})\text{-BPh}_2$ 27, während praktisch keine Veränderung der ^{11}B -Signal-lage für Ligand und den nach (17) dargestellten Komplex angegeben ist. Auch die Verschiebung der B-Methylprotonen ist bei dem nach (18) erhaltenen Produkt größer als bereits beschrieben¹²⁾. Die übrigen Daten (vgl.Tab.4) stimmen mit der Literatur überein. Nach unserer Erfahrung (s.u.) findet man bei der Komplexierung einer Metall(0)-Verbindung mit einem Methylthioalkylboran immer eine Hochfeldverschiebung des ^{11}B -Signals. Außerdem überrascht, daß der Komplex keine rein-gelbe Farbe haben soll. Es muß daher bezweifelt werden, ob die Autoren wirklich den gesuchten Komplex in Händen hatten.

3) 1-Phenyl-2-methyl-1,3,2-azathiaborolidin-chrompenta-carbonyl

Der Komplex $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{MeB}$ $\begin{array}{l} \text{N(Ph)-CH}_2 \\ | \\ \text{S-CH}_2 \end{array}$ 28 ist ein gelbes,

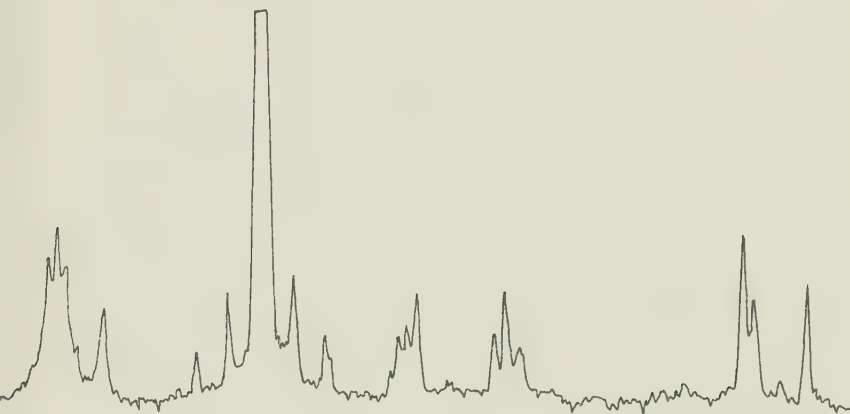
zähfestes Produkt, das sich bei RT innerhalb weniger Stunden unter Braunfärbung zersetzt, beim raschen Aufheizen bei 50-60°C unter Dunkelfärbung schmilzt, in der Tiefkühltruhe jedoch wenige Tage haltbar ist. Er ist in den üblichen LM gut, in Pentan nur mäßig löslich. Das ^{11}B -Signal der Verbindung bei -46,9 ppm in THF ist breiter als das der Ausgangs-Verbindung, jedoch nicht verschoben. Eine Verschiebung des ^{11}B -Signals bei der Komplexierung von Amino-thioborane wurde jedoch nur bei wenigen Beispielen gefunden (s.u.).

Das IR-Spektrum zeigt im CO-Valenzbereich vier Banden einer unsymmetrisch substituierten $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe ($\text{A}_1(2)$: 2080 cm^{-1}s , B_1 : 1980 cm^{-1}mst , E: 1940 cm^{-1}sst , $\text{A}_1(1)$: 1910 cm^{-1}mst).

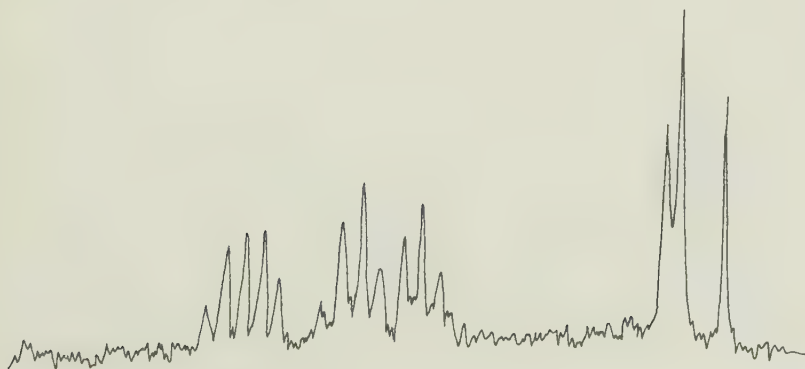
Das Protonenresonanzspektrum der Verbindung (Abb.1 a) in CH_2Cl_2 , b) in Benzol] ist schwierig zu deuten. Tab.5 gibt die Lage der Signale in verschiedenen LM und, jeweils dahinter in Klammern

Abb.1 Protonenresonanzspektrum von $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{MeB} \begin{array}{l} \text{N(Ph)-CH}_2 \\ \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \end{array}$

a) in CH_2Cl_2



b) in Benzol



Tab. 5 Protonenresonanzspektren von 1-Phenyl-2-methyl-1,3,2-azathiaborolidin und seinem $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplex in verschiedenen Lösungsmitteln

Verbindung	LM	$\delta^1\text{H}$ [ppm]			
L	ohne	B-Me (S)	S- CH_2 (T)	N- CH_2 (T)	N- C_6H_5 (M)
		-0,72(2,7)	-2,88(2,0)	-3,80(2,0)	-7,20(5,0)
	CH_2Cl_2	-0,10(0,6)	-2,97(2,0)	-3,91(2,0)	-7,21(5,0)
$\text{LCr}(\text{CO})_5$ (Abb. 1a)		-0,61(1,2)			
		-0,71(1,3)			
	Benzol	-0,26(0,7)	-2,18(1,2)	-3,19(0,8)	LM
$\text{LCr}(\text{CO})_5$ (Abb. 1b)		-0,54(1,25)	-2,59(1,5)	-3,41(0,8)	
		-0,64(1,0)			
	Dioxan	-0,60(1,8)	LM	LM	-7,17(5,0)
$\text{LCr}(\text{CO})_5$		-0,72(1,2)			

Hinter der Lage der Signale sind in Klammern die Integrationsverhältnisse angegeben; S = Singulett, T = Triplett ($J = 7\text{Hz}$), M = Multiplett

TMS = 0 ppm



die Integrationsverhältnisse an. Überraschend ist zunächst, daß für die B-Methylprotonen immer zwei oder drei Signale wechselnder Stärke gefunden werden. Da es nicht sehr wahrscheinlich ist, daß sich der Komplex in Lösung so schnell zersetzt (die Stärke der Signale ändert sich im Verlauf von 2 Std. nicht), muß angenommen werden, daß die B-Methylgruppe unterschiedliche Positionen im Komplex einnimmt, die nur relativ langsam ineinander überführt werden können. Bei einer Koordination der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe am Stickstoff - bzw. Schwefelatom würden sich für die B-Methylgruppe unterschiedliche Bedingungen ergeben, jedoch sollten dann zwei ^{11}B -Resonanzsignale zu beobachten sein. Die Triplets der CH_2 -Protonen sollten ebenfalls weiter aufspalten. In Benzol findet man tatsächlich zwei Triplettpaare, hier scheint die Koordination zum Teil am Stickstoff, zum Teil am Schwefel zu erfolgen. Im 2-Methylbenzthiazol-chrompentacarbonyl wurde ebenfalls Koordination der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe an beiden Heteroatomen festgestellt⁴²⁾. Dieser Befund ist somit nicht ungewöhnlich. In CH_2Cl_2 ergeben sich jedoch nur zwei Triplets, die zudem beide praktisch nicht verschoben sind, so daß keine Aussage gemacht werden kann, an welchem Heteroatom die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe koordiniert. Die ^{11}B -Resonanz spricht für eine Koordination am Schwefel, denn da sich die Lage des Signals nicht ändert, ist anzunehmen, daß die π - π -Wechselwirkung der BN-Bindung nicht gestört wird. Tatsächlich sind im IR-Spektrum des Komplexes 29 die Banden der BN-Schwingung in der Lage unverändert bei $1325/1300\text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Wahrscheinlich bedingt die Spannung des 5-Rings, der eine partielle Doppelbindung (BN) enthält, daß erwartete Verschiebungen nicht auftreten, dagegen Signale unerwartet aufspalten, daß die Verhältnisse unübersichtlich werden. Zur Klärung bedarf es ausführlicher Untersuchungen an ähnlichen Komplexen.

4) 2-Diäthylboryl-5-methylthiophen-chrompentacarbonyl

Dieser Ligand 2 reagiert bei RT nur sehr langsam mit $\text{THFCr}(\text{CO})_5$ unter Rotfärbung der Lösung. Nach 48 Std. kann

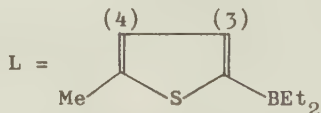
der intensiv rote Komplex $\text{MeC}_4\text{H}_2\text{SBet}_2 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ 30 (s. Abb. 3) isoliert werden. Er wird als nichtkristalliner Feststoff erhalten, der bei etwa 90°C unter Zersetzung schmilzt, also eine erstaunliche thermische Stabilität besitzt, aber mit zutretendem Sauerstoff augenblicklich unter Braunfärbung reagiert. Er ist in allen gängigen LM relativ gut löslich.

Das ^{11}B -Signal der Verbindung (Abb. 2a) bei $-54,4$ ppm weist im Vergleich zum Liganden eine Hochfeldverschiebung von $+10$ ppm auf. Die Protonenresonanzsignale des Komplexes (Abb. 2b) sind merklich breiter als die des Liganden 2. Die Lage der Signale ist Tab. 6 zu entnehmen.

Tab. 6 Protonenresonanzspektren von 2-Diäthylboryl-5-methylthiophen und seinem $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplex in CH_2Cl_2

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ [ppm]			
	BEt_2	Me	CH (4)	CH (3)
L	-0,83 bis -1,78 (Zentrum -1,3)	-2,35	-6,69	-7,47
$\text{LCr}(\text{CO})_5$	-0,7 bis -1,7 (Zentrum -1,1)	-2,56	-6,96	-7,74
$\Delta^1\text{H}$	$\sim +0,2$	-0,21	-0,27	-0,27

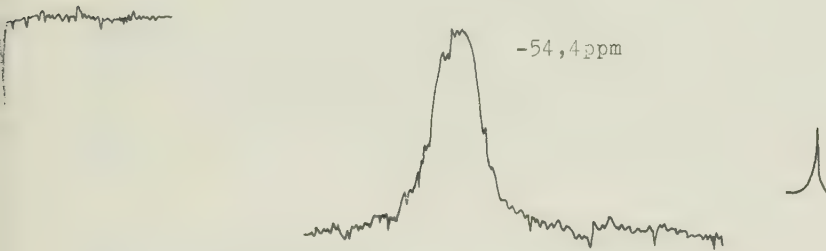
TMS = 0 ppm



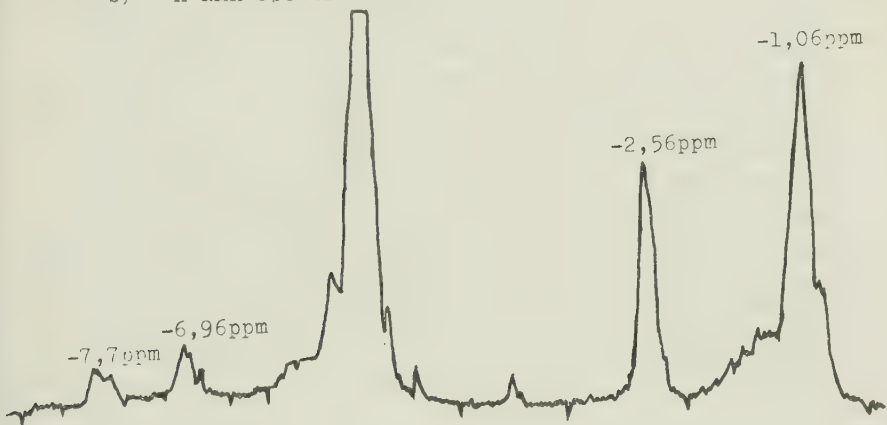
Die Methyl- und die Ringprotonen erfahren durch die Koordination eine Tieffeldverschiebung, die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe koordiniert wie erwartet am Schwefelatom. Die Äthylprotonen am Boratom werden dagegen in Übereinstimmung mit der ^{11}B -Resonanz schwach zu höherem Feld verschoben. Dies spricht für eine Wechselwirkung der Diäthylborgruppe mit dem $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest. Eine Möglichkeit besteht in einer schwachen Überlappung besetzter d-Funktionen des Metalls mit dem p_z -Orbital des Boratoms. Diese Wechselwirkung könnte für die Stabilität der Verbindung verantwortlich sein. Thiophenchrompentacarbonyl selbst ist nur in Lösung stabil⁴³⁾, unseres Wissens ist dies

Abb.2 Spektren von $\text{MeC}_4\text{H}_2\text{SBEt}_2 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ 30

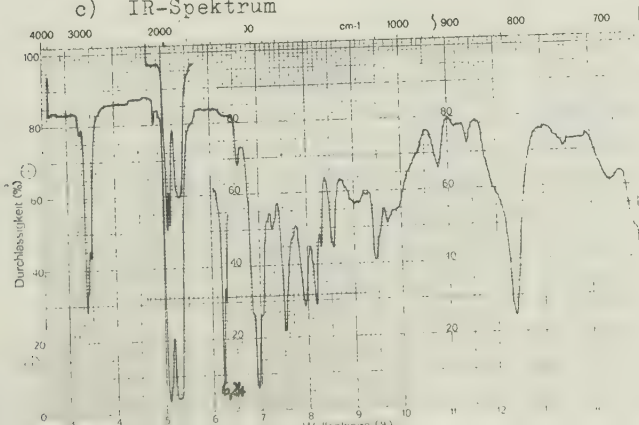
a) ^{11}B -NMR-Spektrum



b) ^1H -NMR-Spektrum



c) IR-Spektrum



der erste in Substanz isolierbare Chrompentacarbonyl-Komplex, in dem das Thiophen σ -koordiniert ist.

Das IR-Spektrum (Abb.2c) zeigt im CO-Valenzbereich vier Absorptionen, die Lage der E-Schwingung ist ungewöhnlich tief (A_1 (2) : 2080 cm^{-1} s, B_1 : 1970 cm^{-1} st, A_1 (1) : 1940 cm^{-1} st, E : 1890 cm^{-1} sst, breit).

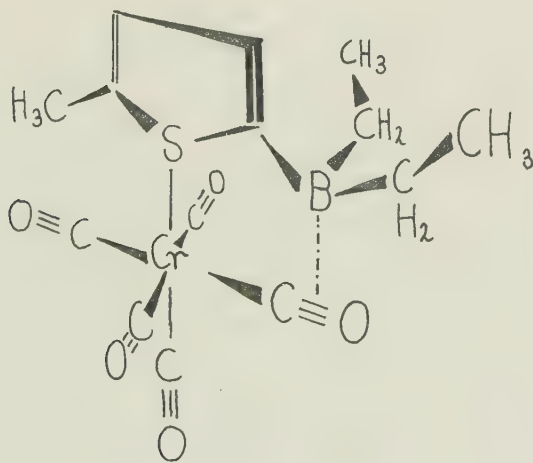
5) Diskussion

Die Chrompentacarbonylkomplexe der Methylthioborane 5 und 3 und des Azathiaborolidins 14 entsprechen in ihrer geringen Stabilität anderen Chrom(0)-Komplexen mit einer Cr-S-Bindung wie Dimethyldisulfid-chrompentacarbonyl¹²⁾. Das Metallatom kann zum Schwefel viel schlechter zurückbinden als z.B. zum Phosphoratom, die A_1 (1)-Schwingung liegt daher tiefer als bei vergleichbaren Phosphinkomplexen, die Stabilität der Komplexe ist somit geringer. Doch eine gewisse Rückbindung vom Metallatom ist an der Hochfeldverschiebung der ^{11}B - und Methylprotonen-Resonanzsignale zu erkennen. Ob sie ausschließlich zum Schwefelatom erfolgt oder ob ein niedrig liegendes leeres BS-Orbital die Elektromendichte aufnimmt, kann nicht entschieden werden. Die relativ große Hochfeldverschiebung des ^{11}B -Signals macht jedoch eine Rückbindung zum BS-Orbital wahrscheinlich, durch eine vermehrte BS-Wechselwirkung wäre sie schlecht zu erklären.

2-Diäthylboryl-5-methylthiophen 9 enthält keine BS-Bindung, für den Chrompentacarbonylkomplex 30 sind daher andere Eigenschaften zu erwarten. Er besitzt eine relativ gute thermische Stabilität in Übereinstimmung mit der zu höheren Wellenzahlen verschobenen A_1 (1)-Schwingung. Da die Signale der Methyl- und Thiophenprotonen im Gegensatz zu den Verbindungen 27 und 28 zu tieferem Feld verschoben sind, muß die vermehrte Rückbindung weniger zum Schwefel- als zum Boratom erfolgen, dessen Resonanzsignal wie auch das der Äthylprotonen am Boratom bei höherem Feld erscheint. Andererseits läßt

eine sehr tiefliegende E-Schwingung vermuten, daß das Boratom mit einer benachbarten CO-Gruppe in Wechselwirkung tritt. Am Kalottenmodell läßt sich zeigen, daß dies möglich ist (vgl. Abb.3), die Verschiebung des ^{11}B -Signals ließe sich auch hierdurch erklären. Eine Strukturanalyse dieser oder einer ähnlichen Verbindung würde es, wenn es gelingt, Kristalle von ihr zu züchten, ermöglichen, die Bindungsfragen dieses neuartigen Komplexes zu lösen.

Abb.3 Strukturvorschlag für $\text{MeC}_4\text{H}_2\text{SBEt}_2 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ 30



III. Versuche zur Darstellung von Metall(0)-tetracarbonylkomplexen der Methylthioborane (M=Cr, Mo)

Zur Darstellung von Tetracarbonylkomplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs eignen sich besonders die Bicyclo-(2.2.1)heptadien-metall(0)-tetracarbonyle und die Bis(acetonitril)-metall(0)-tetracarbonyle, die in Dioxan bei RT mit Phosphinen in teilweise glatter Reaktion die Diphosphin-Komplexe bilden⁴⁴). Die Bis(acetonitril)-metall(0)-tetracarbonyle enthalten jedoch meist noch Acetonitril-pentacarbonyl- und Tris(acetonitril)tricarbonyl-Komplexe⁴⁵); sie wurden daher für diese Umsetzungen nicht eingesetzt.

Bicyclo(2.2.1)heptadien-chrom(0)-tetracarbonyl reagiert in Dioxan bei RT mit PhB(SMe)_2 4 bzw. MeB(SMe)_2 2 in relativ rascher Reaktion unter Ausscheidung eines metallisch aussehenden Niederschlags, Dunkelfärbung und CO-Entwicklung. Nach 24 Std. ist der Ausgangskomplex größtenteils verbraucht, im ¹¹B-Spektrum der Reaktionslösung ist jedoch nur das unveränderte Signal des unkomplexierten Methylthioborans zu sehen, das Protonenresonanzspektrum zeigt neben den Signalen des Methylthioborans und des Ausgangskomplexes größere Mengen des freigesetzten, nicht mehr koordinierten Bicyclus. Bei Pentanzugabe fällt aus der Reaktionslösung neben der restlichen Menge des Ausgangskomplexes nur Chromhexacarbonyl ($\eta(\text{CO})$ bei 1980cm^{-1}) aus; der braunschwarze Rückstand, der schon während der Reaktion ausgeschieden wurde, enthält nach analytischer Untersuchung etwa 70 % des eingesetzten Metalls.

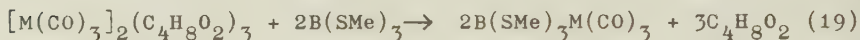
Setzt man Bicyclo(2.2.1)heptadien-molybdän(0)-tetracarbonyl mit den gleichen Methylthioboranen um, so beobachtet man schnelle Dunkelfärbung. Die Umsetzung ist bereits nach 12 Std. beendet, im Protonenresonanzspektrum haben die Signale von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo(CO)}_4$ stark an Intensität abgenommen, die Produkte entsprechen jedoch denen, die bei der Reaktion des Chromkomplexes erhalten wurden.

Die Reaktivität der Ausgangsverbindungen scheint für die Reaktion mit PhB(SMe)_2 4 auszureichen, die primär gebildeten

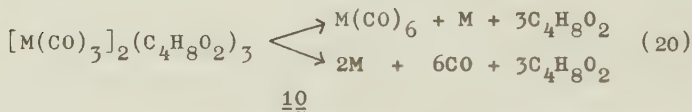
Komplexe sind aber so instabil, daß sie unter CO-Entwicklung und Ausscheidung eines metallisch aussehenden Niederschlags weiterreagieren und sich nicht einmal ¹¹B-spektroskopisch nachweisen lassen. Auch für die Tetracarbonyle zeigt sich, daß die Thioborankomplexe sehr viel instabiler als vergleichbare Phosphinkomplexe⁹³⁾ sind. Ihre Bildung ist nun nicht mehr nachzuweisen, obwohl die zugesetzten Thioborane den Zerfall der Ausgangskomplexe bewirken.

IV. Borsulfol-metall(0)-tricarbylone (M = Cr, Mo, W)

Die Tris(acetonitril)-metall(0)-tricarbylone eignen sich am besten zur Darstellung von Thioboran- bzw. Borsulfol-metalltricarbylenen. Sie werden in Dioxan bei RT mit BSMe_3 13), $(\text{PhBS})_3$ 11), $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ 10), $\text{B}(\text{SMe})_3 \cdot \text{py}$ 12 und $\text{B}(\text{SMe})_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{Me}$ 14 umgesetzt. Die Reaktionen laufen über die Dioxan-Komplexe 46), die rascher nach (19) ab-reagieren.



Die Einwirkung der stärker basischen Thioborane 10, 12 und 14 erfolgt nicht sehr spezifisch, denn es kommt leicht zur Metallausscheidung, CO-Entwicklung und Hexacarbonylbil-dung.



Bei der Reaktion mit 1 bzw. 11 werden jedoch nur wenig Zersetzungsprodukte gebildet, die sich nach beendeter Reak-tion leicht abtrennen lassen. Die gebildeten Komplexe wer-den dann mit Pentan ausgefällt. Nach diesem Verfahren wur-den die Verbindungen $\text{B}(\text{SMe})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ 13) und $(\text{PhBS})_3\text{M}(\text{CO})_3 \cdot 3/2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ mit M = Chrom 31, Molybdän 32 und Wolfram 33 erhalten.

Cycloheptatrien-metall(0)-tricarbylone reagieren in Dioxan mit 10 und 11 gezielter. Im ^{11}B -Spektrum kann man die Bil-dung der Komplexe beobachten. Eine Metallausscheidung oder CO-Entwicklung unterbleibt völlig. Die Reaktionen sind je-doch auch nach 7 Tagen noch nicht beendet. Daher gelingt es auf diesem Weg nicht, zu analysenreinen Produkten zu kommen.

Bestrahlt man Chromhexacarbonyl und ein Borsulfol in THF, so bildet sich nur $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{THF}$. In Dioxan erfolgt jedoch Weiterreaktion. Nach 24 Std. kann man in der Lösung einen Borsulfol-chrom(0)-tricarbyl-Komplex nachweisen. Es gelang aber nicht, den Komplex rein zu isolieren, da die Mengen der begleitenden Ausgangsverbindungen zu groß sind.

Die Triamin-⁹⁴⁾ und Hexamethylborazol-metall(0)-tricarbyl¹⁵⁾ eignen sich für diese Umsetzungen nicht, da sie in Dioxan praktisch keine Reaktion mit BS-Verbindungen zeigen.

1) Triphenylborsulfol-chrom(0)-tricarbyl^{3/2} Dioxan

Das hellbraune, pulverförmige $(\text{PhBS})_3\text{Cr}(\text{CO})_3 \cdot 3/2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 31 ist äußerst luftempfindlich (sofortige Schwarzfärbung) und in Dioxan, Benzol und Methylenchlorid unter Dunkelfärbung gut, jedoch nicht völlig zersetzungsfrei löslich. Bei schnellem Aufheizen in einem abgeschmolzenen Röhrchen tritt erst bei 190-200°C Zersetzung ein. Die analytische Untersuchung und das Protonenresonanzspektrum von 31 ergaben, daß in der Verbindung je Komplexmolekül 3/2 Dioxanmoleküle enthalten sein müssen.

Das in Dioxan aufgenommene ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt ein relativ breites Signal bei $-30,5 \pm 0,5$ ppm, es ist im Vergleich zu unkomplexiertem Triphenylborsulfol ($-62,7$ ppm) um etwa +32 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Verschiebung könnte durch eine Bor-Metall-Wechselwirkung erklärt werden, doch auch das im Komplex enthaltene Dioxan kann eine Bindung zum Bor eingehen, wodurch das Boratom vierbindig würde und keine Bor-Metall-Wechselwirkung mehr möglich ist.

Das Protonenresonanzspektrum muß in Methylenchlorid schnell aufgenommen werden, da sich die Verbindung in diesem Lösungsmittel langsam zersetzt, wobei die Signale offenbar durch paramagnetische Verunreinigungen breiter werden und bei etwa -2 ppm Signale von Zersetzungsprodukten auftauchen. Es enthält zwei relativ scharfe Signale bei -3,63 und bei -7,2 ppm (Phenylprotonen) im Flächenverhältnis 12:15,2 (Theorie: 12:15). Freies Dioxan liefert in Methylenchlorid ein Signal bei ebenfalls -3,63 ppm, ist somit im Vergleich zum Komplex 31 nicht verschoben. In Benzol liegen die Signale der Dioxanprotonen

jeweils bei -3,34 ppm. Die Phenylprotonen sind um etwa 0,2 ppm zu höherem Feld verschoben.

Es läßt sich nicht mit Sicherheit beantworten, ob das in 31 enthaltene Dioxan chemisch gebunden ist. Die Zusammensetzung der Verbindung spricht für chemisch gebundenes Dioxan, da auf jedes Boratom ein Dioxan-Sauerstoffatom trifft.

Abb.4 zeigt den einfachst möglichen Strukturvorschlag* für den Fall des chemisch gebundenen Dioxans. Dies belegt außer der Analyse der konstant bleibende Dioxangehalt bei verschiedenen langer und intensiver Trocknung. Doch für chemisch gebundenes Dioxan würde man eine schlechtere elektronische Abschirmung der Dioxanprotonen erwarten. H.Werner et al. fanden aber für $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3$ ebenfalls praktisch keine Verschiebung der Dioxanprotonen⁴⁶⁾, dieser Befund spricht somit nicht unbedingt für eine Einlagerung des Dioxans in das Gitter des Komplexes $(\text{PhBS})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ 31. Es ist ferner möglich, daß das Dioxan beim Lösen in dem für die spektroskopischen Untersuchungen verwendeten LM Methylenchlorid und Benzol abgespalten wird, denn in beiden LM zersetzt sich 31. In Benzol wird langsam Triphenylborsulfid frei, das kein Dioxan binden kann, da es nicht genügend Lewis-acid ist. Aus diesem Grund läßt sich der Komplex auch nicht aus den LM umfällen, und somit die Frage nicht sicher beantworten, ob das Dioxan noch im Komplex gebunden ist.

Die Zusammensetzung und Bindung in 31 kann man wie folgt erklären: Durch die Koordinierung der Schwefelatome des Borsulfidrings an das Chrom wird die schwache π -Rückbindung zu den Boratomen abgebaut. Die dadurch gesteigerte Lewis-Acidität erleichtert die Anlagerung eines geeigneten

*Die hohe Symmetrie des Strukturvorschlags in Abb.4 konnte allerdings IR-spektrometrisch für 31 nicht bestätigt werden.

Abb.4 Strukturvorschlag für $(\text{PhBS})_3\text{M}(\text{CO})_3 \cdot 3/2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$
mit $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$

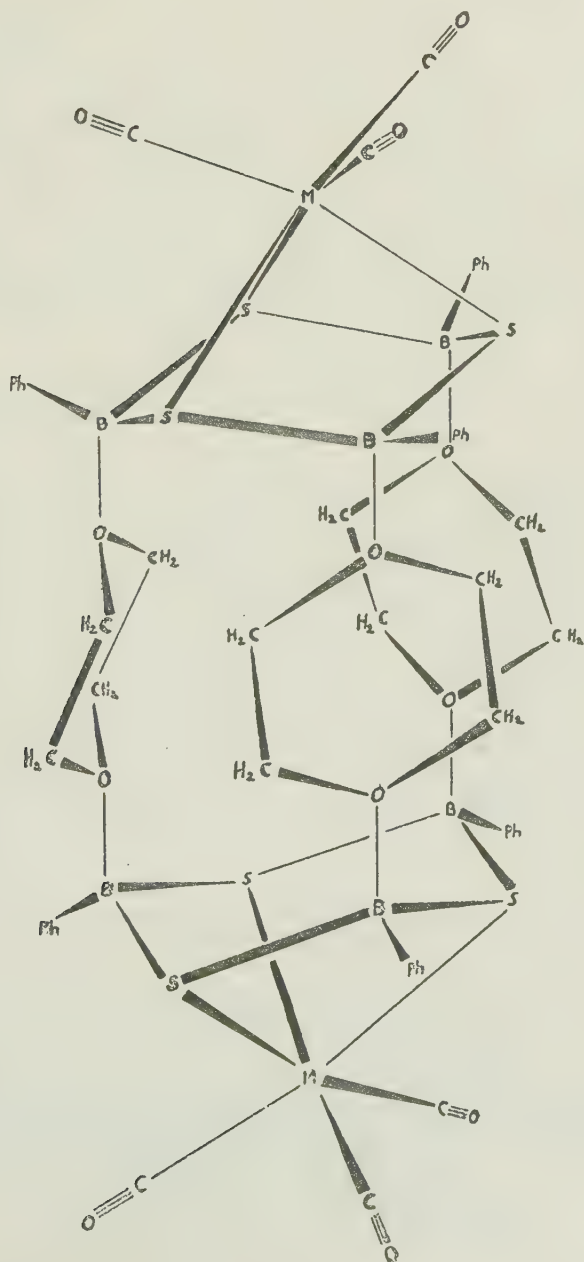
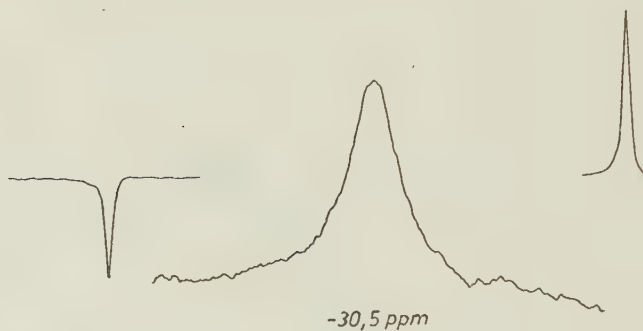
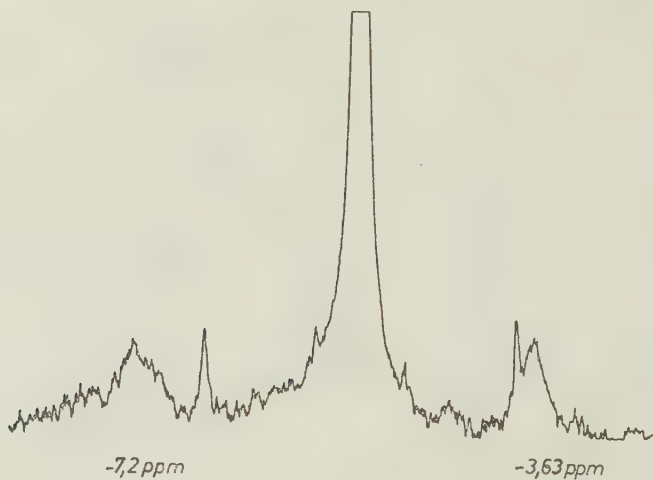


Abb.5 Spektren von $(\text{PhBS})_3\text{Cr}(\text{CO})_3 \cdot 3/2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ 31

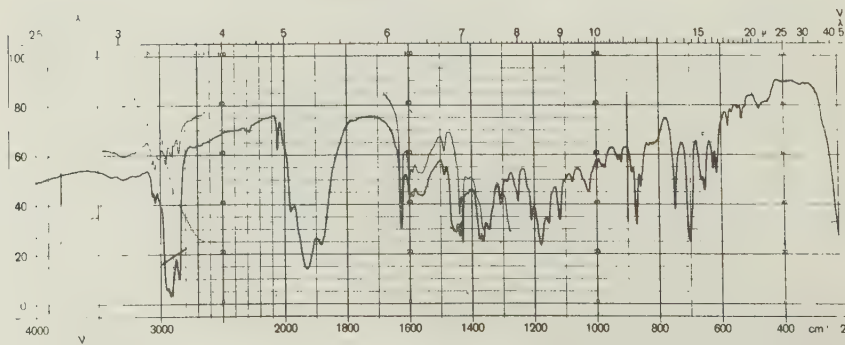
a) ^{11}B -NMR-Spektrum in Dioxan



b) ^1H -NMR-Spektrum in CH_2Cl_2



c) IR-Spektrum in Nujol



Komplexparters, der es absättigt. Wenn das Dioxan an den Boratomen koordiniert, werden diese vierbindig, die Boratome werden weiter aus der Ebene des Borsulfolrings herausgedreht und eine B-Cr-Wechselwirkung ist nicht mehr möglich. Geeignete Lewis-Basen, wie Pyridin oder N-Methylimidazol, gegen Ende der Reaktion zur Reaktionslösung zugesetzt, sollten an Stelle des schwächer basischen Dioxans in die Verbindung eingebaut werden, wenn eine echte Bindung an den Boratomen vorliegt. Diese Komplexe sollten auf Grund der stärkeren Donor-Akzeptor-Bindung stabiler und im Gegensatz zum dioxanhaltigen Produkt auch einkernig sein.

Führt man die Reaktion in Äther durch, so zeigt sich ein ähnlicher Verlauf wie in Dioxan, die Reaktion erfolgt jedoch sehr viel langsamer und es kann kein reines Produkt isoliert werden, da noch große Mengen Ausgangsverbindungen unumgesetzt bleiben. Die Lewis-Acidität der Boratome ist im Komplex so stark erhöht, daß sie anscheinend ein Addukt mit Äther bilden. Das Protonenresonanzspektrum des isolierten Gemisches enthält nämlich Signale, die dem Äther zuzuordnen sind. Das in Äther aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei -29,6 ppm. Die CO-Banden der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe weisen im IR-Bereich eine ähnliche Lage auf, wie die des aus Dioxan isolierten Produkts, dessen IR-Spektrum weiter unten gemeinsam mit denen der analogen Molybdän- und Wolframverbindungen behandelt wird.

2) Triphenylborsulfol-molybdän(0)-tricarbonyl-3/2Dioxan

Die nach Gl. (19) dargestellte dunkelbraune Verbindung 32 weist ähnliche Eigenschaften wie 31 auf. Bei der Berührung mit Luft tritt augenblicklich Zersetzung ein, die manchmal sogar unter Rauchentwicklung erfolgt. Unter Stickstoffatmosphäre ist 32 dagegen unbegrenzt haltbar und temperaturstabil. Sie beginnt sich beim schnellen Aufheizen erst bei 195°C zu zersetzen. In Methylenchlorid und Benzol ist

sie unter Schwarzfärbung gut löslich, wobei sie sich allerdings allmählich zersetzt. Das ^{11}B -Resonanzsignal ist stark verbreitert mit einem Zentrum bei -7 ± 1 ppm. Die Verschiebung ist mit mehr als +50 ppm zu höherem Feld die größte, die bei den dargestellten Triphenylborsulfol-Komplexen gefunden wurde. Das Protonenresonanzspektrum zeigt in Methylenchlorid zwei Signale; das der Dioxanprotonen liegt wieder bei $-3,63$ ppm, das der Phenylprotonen ist leicht hochfeldverschoben bei $-7,3$ ppm, das Verhältnis der Signale ist in Übereinstimmung mit der Analyse 12:15,2. Die Frage, ob das Dioxan eingelagert oder chemisch gebunden ist, kann auch bei dieser Verbindung nicht eindeutig beantwortet werden (s.o.).

3) Triphenylborsulfol-wolfram(0)-tricarbonyl-3/2Dioxan

Die analog (19) dargestellte Verbindung 33 entspricht weitgehend 31. Sie ist pulverförmig, braun, äußerst luftempfindlich und nicht ganz so temperaturstabil - beim schnellen Aufheizen zersetzt sie sich bei $163-168^{\circ}\text{C}$ unter Schwarzfärbung. Ihr ^{11}B -Signal ist sehr breit, es liegt bei -28 ± 2 ppm und ist somit nur wenig stärker als das von 31 verschoben. Im Protonenresonanzspektrum werden in Methylenchlorid wieder zwei Signale beobachtet: Das der Dioxanprotonen bei $-3,63$ ppm ist mit dem des freien Dioxans identisch, die Phenylprotonen bei $-7,3$ ppm sind nur um +0,1 ppm zu höherem Feld verschoben. Das Integrationsverhältnis beträgt in Übereinstimmung mit der Analyse 12:15,3.

4) IR-Spektren der Triphenylborsulfolkomplexe

Die IR-Spektren erlauben es, einige der aufgetretenen Fragen zu klären. Tab.7 enthält die Wellenzahlen aller Banden, die im Bereich von 3500 bis 270 cm^{-1} genügend scharf und IR-aktiv sind, zusammen mit einem Zuordnungsvorschlag.

Tabelle 7

IR-Absorption von $(\text{PhBS})_3\text{M}(\text{CO})_3 \cdot 3/2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, von Dioxan
und von $(\text{PhBS})_3$. M = Cr, Mo, W; Wellenzahlen in cm^{-1}

$(\text{PhBS})_3\text{M}(\text{CO})_3 \cdot 3/2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$					
Dioxan	$(\text{PhBS})_3$	M = Cr	M = Mo	M = W	Zuordnung
	3068 s	3066 s	3066 s	3068 s	} $\nu(\text{CH})_{\text{arom.}}$
	3043 s	3042 s	3047 s	3050 s	
2957 sst		2958 s	2957 s	2958 s	
2908 sst		2912 s	2912 s	2908 s	} $\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$
2882 sst		2880 ss	2882 ss	2880 ss	
2850 sst		2850 s	2852 s	2850 s	
2748 mst		2748 ss	2747 ss	2747 ss	
2690 mst		2685 ss	2685 ss	2685 ss	
		2055 s	2065 s	2065 s	}
		2000 s	2000 mst	2000 mst	
1979 mst		1981 mst	1973 st	1977 st	
		1930 sst	1940 sst	1930 sst	} $\nu(\text{C}=\text{O})$
		1885 sst	1885 sst	1887 sst	
		1627 st	1627 st	1627 st	} $\nu(\text{C}=\text{C})$
	1602 mst	1599 s	1600 ss	1599 s	
	1593 st	1589 s	1589 s	1590 s	
	1491 s	1488 s	1487 s	1487 s	
1453 st					} δCH_2
1444 Shst	1441 mst	1440 mst	1439 s	1438 s	
	1434 st	1430 mst	1431 mst	1430 mst	
1365 st	1365 st	1364 mst	1364 mst	1363 mst	
	1345 sst	1345 mst	1345 s	1345 mst	
	1307 st	1308 s	1308 s	1308 s	}
1288 st		1285 ss	1285 s	1283 s	
1254 sst		1253 mst	1253 mst	1251 mst	
	1209 Shst	1221 Shs	1223 s	1222 s	} $\nu(\text{BC})$
	1195 sst	1210 mst	1212 mst	1210 mst	
1118 sst		1180 st	1180 st	1174 st	} $\nu(\text{CO})$
1083 st		1154 mst	1152 mst	1152 mst	
1048 st		1119 mst	1119 mst	1117 mst	
	1084 s	1078 s	1078 s	1076 s	} Gerüst- schwingungen?
	1018 Shmst	1043 Shs	1046 s	1057 Shs	
	1012 st	1027 mst	1029 mst	1045 mst	
	997 Shmst				
	988 sst				
	924 s	931 s	931 s	930 s	
	918 s	921 s	921 s	920 s	
(888st)	875 st	888 mst	886 mst	883 mst	} " $\nu_{\text{as}}(\text{BS})$ "
(873sst)	863 st	873 st	873 st	870 st	
	855 st	858 mst	858 mst	852 mst	
	745 st	749 st	749 st	748 st	
	703 st	702 st	702 st	702 st	
	682 st	693 Shs	695 Shst	690 st	
	638 s	627 mst	628 mst	628 mst	} " $\nu_{\text{s}}(\text{BS})$ " ?
(614mst)	621 st	616 mst	616 mst	615 mst	
		610 Shs	610 Shs	608 Shmst	
	578 mst	578 s	579 s	578 s	} $\nu(\text{BO})$
		548 ss	548 s	545 s	
		535 s	530 mst	531 mst	
	513 st	523 Shs	508 s	521 s	
		480 s	480 s	478 s	
			363 s	367 s	
276 st		275 Shs	274 s	274 s	

Die C-H-Valenzschwingungen sind gegenüber denen der Ausgangsverbindungen praktisch nicht verschoben.

Die Carbonylschwingungen der Komplexe liegen im erwarteten Bereich, die E-Bande ($E \rightarrow A' + A''$) ist jedoch ungewöhnlich weit aufgespalten. In Tab. 8 sind die Wellenzahlen der Carbonylbanden der Borsulfolkomplexe aufgeführt und mit denen einiger bekannter Chromtricarbonylkomplexe verglichen:

Tab. 8	$\nu(\text{CO})$	cm^{-1}	LM
Thiophen- $\text{Cr}(\text{CO})_3^{47)}$	: 1977	1907 1889	C_6H_{12}
Triphenylphosphorin- $\text{Cr}(\text{CO})_3^{48)}$	: 1976	1915 1907	C_6H_{12}
$(\text{PH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3^{49)}$	: 1972	1892 -	n- C_6H_{14}
$(\text{PhBS})_3\text{Cr}(\text{CO})_3 \cdot 3/2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	: 1981	1930 1885	Nujol
$(\text{PhBS})_3\text{Mo}(\text{CO})_3 \cdot 3/2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	: 1973	1940 1885	Nujol
$(\text{PhBS})_3\text{W}(\text{CO})_3 \cdot 3/2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	: 1977	1930 1887	Nujol

Eine Erklärung hierfür ist schwierig, jedoch ist zu beachten, daß die Spektren in Nujol aufgenommen wurden, in denen sich die Komplexe fast nicht lösen. Im festen Zustand findet aber eine Beeinflussung benachbarter Moleküle statt, wodurch die Symmetrie erniedrigt werden kann und die E-Schwingung aufspaltet. In Dioxan konnte tatsächlich beobachtet werden, daß die A'' -Schwingung für alle 3 Komplexe auf 1900 Wellenzahlen angehoben wird. Daß sie immer noch aufgespalten ist, ist vermutlich auf eine nicht symmetrische Anordnung der Boratome im Komplex zurückzuführen, da die räumliche Anordnung der Dioxanmoleküle, mit denen sie Addukte bilden, sicher nicht identisch ist. So können die Dioxanmoleküle in Sessel- oder Wannenform vorliegen und mit ihrem zweiten Sauerstoffatom an verschiedene Triphenylborsulfolmoleküle gebunden sein. Die hohe Symmetrie bedingt durch drei sesselförmige Dioxanmoleküle, die zwei genau übereinander liegende $(\text{PhBS})_3$ -Reste verbinden- des in Abb.4 wiedergegebenen Strukturvorschlags entspricht also mit größter Wahrscheinlichkeit nicht den Realitäten, da zumindest nicht alle Dioxanmoleküle der Gesamtstruktur sesselförmig vorliegen.

Die Wellenzahlen der $\nu(\text{BC})$ -Schwingung werden bei der Komplexbildung um etwa 15 cm^{-1} erhöht, zeigen jedoch keine Abhängigkeit von der Masse des zentralen Metallatoms.

Dagegen findet man bei etwa 1050 cm^{-1} eine mit Bor gekoppelte Gerüstschwingung, die bei der Komplexbildung ebenfalls zu höheren Wellenzahlen verschoben wird und eine deutliche Massenabhängigkeit bezüglich des Metallatoms zeigt.

Eine starke Verschiebung zu höheren Wellenzahlen erfahren die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen des Dioxans in 31, 32, und 33. Dies ist zu erwarten, da sich bei der Adduktbildung der - I-Effekt des Sauerstoffatoms verstärkt, weshalb die C-O-Bindung fester wird. Die Erhöhung der Wellenzahlen um etwa 60 cm^{-1} ist fast genauso groß wie bei $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2^{50}$, wo die $\nu(\text{CO})$ -Bande von 1115 cm^{-1} auf 1205 cm^{-1} angehoben wird.

Die $\nu(\text{BS})$ -Schwingungen sind schwer eindeutig zuzuordnen, da im Bereich der BS-Banden auch Banden des Dioxans liegen.

Die " $\nu_{\text{as}}(\text{BS})$ -Schwingung" ist in den Komplexen 31, 32 und 33 um 10 cm^{-1} erhöht, zeigt also fast keine Verschiebung: Die $p\pi-p\pi$ -Wechselwirkung im freien Borsulfol muß also gering sein, eine Rückbindung vom Metallatom zum π^* -Orbital erfolgt damit wie erwartet nicht, denn dann müßte sich die Wellenzahl erniedrigen.

Die " $\nu_{\text{s}}(\text{BS})$ -Schwingung" bei 620 cm^{-1} wird durch die Komplexbildung langwellig verschoben (etwa 10 cm^{-1}), ist jedoch nicht genau zuzuordnen.

Im Bereich von 530 bis 550 cm^{-1} tauchen in den Komplexen zwei neue Schwingungen auf, die wir aufgrund der Lage und der Isotopenaufspaltung einer $\nu(\text{BO})$ -Schwingung zuordnen. Ihre Wellenzahlen und die der $\nu(\text{BO})$ -Schwingungen einiger bekannter Verbindungen sind in folgender Tabelle verglichen:

$(\text{PhBS})_3\text{Cr}(\text{CO})_3 \cdot 3/2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	: 548 / 535 cm^{-1}	} $\nu(\text{BO})$
$(\text{PhBS})_3\text{Mo}(\text{CO})_3 \cdot 3/2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	: 548 / 530 cm^{-1}	
$(\text{PhBS})_3\text{W}(\text{CO})_3 \cdot 3/2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	: 545 / 531 cm^{-1}	
$\text{BF}_3 \cdot \text{OMe}_2$	: 672 / 661 cm^{-1}	
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	: 678 / 664 cm^{-1}	
$\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$	: 637 / 626 cm^{-1}	} $\nu(\text{BN})$
$\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BMe}_3$	: - / 681 cm^{-1}	

Die Schwingungen sind zwar erheblich langwelliger als sie in den BF_3 -Äther-Addukten oder $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BMe}_3$ gefunden werden, das S-komplexgebundene Triphenylborsulfol ist jedoch sicher keine so starke Lewis-Säure wie BF_3 oder BMe_3 und das Dioxanmolekül hat einen relativ großen Raumbedarf, sollte also keine besonders feste Bindung zum Boratom bilden. Auch im THF-Addukt von BF_3 liegen die Wellenzahlen von $\nu(\text{BO})$ niedriger als in den einfachen Äther-Addukten. Wenn man dies berücksichtigt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die beiden neuen Banden eine Adduktbildung zwischen dem komplexierten Borsulfol und Dioxan bestätigen.

5) Versuche zur Darstellung von weiteren Thioboran-chromtricarbylen

Mit $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ 10 reagiert Triacetonitril-chromtricarbyl bei RT in Dioxan viel leichter als mit $(\text{PhBS})_3$ 11 im Sinne von Gleichung (19). Es tritt jedoch ziemlich rasch Dunkelfärbung und Metallausscheidung ein. Nach 12 Std. wurde von einem schwarzen, metallisch aussehenden Niederschlag abgefrittet. Aus der Reaktionslösung konnte nun mit Pentan nur ein schwarzes Öl ausgefällt werden, das sich durch Umlösen nicht reinigen ließ. Das ^{11}B -Spektrum der Reaktionslösung zeigte zwei Signale. Das größere bei -34,4 ppm könnte komplexiertem 10 zugeordnet werden, kann jedoch auch seine Ursache in während der Reaktion gebildetem $(\text{Me}_2\text{NBS})_2$ ⁹⁵⁾ haben, das kleinere bei -37,0 ppm wurde durch unverbrauchtes 10 hervorgerufen. $(\text{Me}_2\text{NBS})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ 34 konnte bis jetzt nicht in reiner Form dargestellt werden, dazu sind ausführ-

liche Untersuchungen evtl. auch mit anderen Ausgangskomplexen nötig.

$B(SMe)_3 \cdot py$ 19 und $B(SMe)_3 \cdot C_3H_3N_2Me$ 20 reagieren mit Triacetonitril-chromtricarbonyl in Dioxan fast spontan unter Schwarzfärbung und teilweiser CO-Entwicklung. Aus dem Reaktionsrückstand können keine Sublimationsprodukte gewonnen werden. Ebenso wenig erbringt ein Umlösen eine Reinigung, denn danach wird nur ein Gemisch aus Addukt 19 bzw. 20 und wieder freigesetztem $B(SMe)_3$ 1 zurück-isoliert, wie die ^{11}B - und 1H -spektroskopische Untersuchung der umgefällten Produkte anzeigt.

Wir hatten erwartet, daß sich bei der Reaktion von $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ mit durch Dimethylamino-Gruppen bzw. durch Adduktbildung mit Aminen stabilisierten Thioboranan stabilere Chromtricarbonylkomplexe bilden. Diese Erwartung erfüllte sich jedoch nicht. Vielleicht verlaufen die Umsetzungen wegen der hohen Reaktivität der Thioborane so unspezifisch, daß nach (20) größere Mengen an Nebenprodukten $Cr(CO)_6$ und Cr entstehen, die die Isolierung der gebildeten Komplexe nicht ermöglichen.

6) Diskussion der Ergebnisse

Nur von Triphenylborsulfol konnten stabile Metall(0)-tricarbonyl-Komplexe des Chroms 31, Molybdäns 32 und Wolframs 33 in relativ guten Ausbeuten isoliert werden. In Tab.9 sind ihre Eigenschaften und spektroskopischen Daten gegenübergestellt. Die Komplexe zeigen eine große Ähnlichkeit, sogar die Molybdänverbindung, die üblicherweise aus der Reihe der VIa-Elemente herausfällt, ist gut vergleichbar. Nur ihr ^{11}B -Signal weist eine wesentlich stärkere Hochfeldverschiebung auf. Auffallend ist die thermische Stabilität der Komplexe, die wesentlich besser als bei den bekannten Olefin-analogen komplexen $(MeS)_3BCr(CO)_3$ ¹³⁾ und $(MeBNMe)_3Cr(CO)_3$ ¹⁵⁾ (Tab.10) ist. Auch bezüglich ihrer Flüchtigkeit und der Löslichkeit in einigen LM ergeben sich deutliche Unterschiede. Diese lassen sich auf unterschiedliche Bindungsverhältnisse zurückführen. Das Metall-

Tab.9 Vergleich der physikalischen Eigenschaften der
Triphenylborsulfon-metallictricarbone

	$(\text{PhBS})_3\text{Cr}(\text{CO})_3 \cdot 3/2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ $\underline{\underline{21}}$	$(\text{PhBS})_3\text{Mo}(\text{CO})_3 \cdot 3/2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ $\underline{\underline{22}}$	$(\text{PhBS})_3\text{W}(\text{CO})_3 \cdot 3/2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ $\underline{\underline{23}}$
Aussehen	hellbraun bis braun feinkristallin	dunkelbraun feinkristallin	braun feinkristallin
Beständigkeit unter N_2 bei 20°C	unbegrenzt	unbegrenzt	unbegrenzt
Beständigkeit an der Luft	sofortige Zersetzung	spontane Zersetzung Rauchentwicklung	sofortige Zersetzung
Löslichkeit in Dioxan in CH_2Cl_2	gut gut unter Zersetzung gut unter Zersetzung	gut gut unter Zersetzung gut unter Zersetzung	gut gut unter Zersetzung gut unter Zersetzung
Zersetzungspunkt	ab 190°C	ab 195°C	ab 163°C
^1H -NMR	Dioxan-Prot. Phenyl-Prot. Integration	- 3,63 ppm - 7,2 ppm 12 : 15,3	- 3,63 ppm - 7,3 ppm 12 : 15,4
^{11}B -NMR	-30,5 ± 0,5 ppm	- 7 ± 1 ppm	- 28 ± 2 ppm
IR : $\nu(\text{CO})$ in cm^{-1}	A' A'' 1981 1930 1885	1973 1940 1885	1977 1930 1887
Ausbeute	38 %	34 %	31 %

a) in CH_2Cl_2 i-TMS = 0 ppm; b) in Dioxan $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ = 0 ppm

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ = Dioxan

Tab.10 Vergleich von $(\text{PhBS})_3\text{Cr}(\text{CO})_3 \cdot 3/2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ mit zwei Olefin-analogen
Chromtricarbonyl-Komplexen

$(\text{PhBS})_3\text{Cr}(\text{CO})_3 \cdot 3/2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$		$(\text{Mes})_3\text{BCr}(\text{CO})_3^{13)}$	$(\text{MeBNMe})_3\text{Cr}(\text{CO})_3^{15)}$
Aussehen	braunes, feinkristallines Pulver	leichtendgelbe, nadel-förmige Kristalle	orangegelbe, nadel-förmige Kristalle
Verhalten im Hochvakuum	nicht sublimierbar	sublimiert ab 35°C	sublimiert ab 90°C
Beständigkeit unter N_2 bei 20°C	unbegrenzt	wenige Stunden	unbegrenzt
Beständigkeit an der Luft	sofortige Zersetzung	sofortige Zersetzung	Tage
Löslichkeit in Pentan in Ather	schlecht gut	gut gut	gut gut
Zersetzungspunkt	ab 190°C	ab 40°C	141°C
IR : $\nu(\text{CO})$ in cm^{-1}	A_1	1981	1963
	A'	1930 in Dioxan	1867 in C_6H_{12}
	A''	1885	
$^{11}\text{B-NMR}$	- 30,5 ppm	a) -19,8 $\pm$ 1 ppm	b) - 5,95 ppm

a) in Dioxan, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 = 0$ ppm

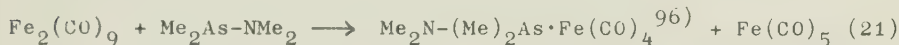
b) in C_6D_6 , $\text{B}(\text{OMe})_3 = 0$ ppm

$\text{B}(\text{OMe})_3 = -18,1$ ppm gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 = 0$ ppm

atom der Chromtricarbonylgruppen kann bei der Bindung des Phenylborsulfols vielleicht aus sterischen Gründen (Phenylgruppen am Bor, große Schwefelatome im Ring) die erhöhte Lewis-Acidität der Boratome nicht absättigen. Es wird daher Hilfestellung geleistet durch eine BO-Donor-Akzeptor-Bindung mit je einem Dioxansauerstoffatom, wodurch gleichzeitig die Basizität des Schwefels erhöht und durch die Tetrakoordination am Bor die für die Koordination günstige Sesselform des Sechsringsystems gewährleistet wird. Dabei entstehen höhermolekulare Strukturen mit relativ festen Bindungen, die die geringe Löslichkeit und bessere thermische Stabilität der Komplexe erklären. Über die Molekülgröße und die Anordnung der koordinierten Dioxanringe kann keine genaue Aussage gemacht werden. Wie schon weiter oben erwähnt, zeigt Abb.4 den einfachsten Strukturvorschlag für $(\text{PhBS})_3\text{M}(\text{CO})_3 \cdot 3/2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ mit der höchsten Symmetrie. Wahrscheinlich ist die tatsächliche Struktur weniger symmetrisch und komplexer (Oligomere ?).

V. Eisentricarbonylkomplexe von Thioboranen

Dieisenenneacarbonyl $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ reagiert häufig so, als ob es aus $\text{Fe}(\text{CO})_4$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bestünde⁹⁶⁾. Das $\text{Fe}(\text{CO})_4$ zeigt als koordinativ ungesättigte, labile Zwischenstufe hohe Reaktivität. Es lagert leicht Liganden im Sinne von (21) an:



Oder es reagiert unter weiterer CO-Substitution wie die Synthese des Bis(dimethylamino)methylboran-eisentricarbonyls⁵²⁾, das jedoch ebenfalls über die Stufe eines $\text{LFe}(\text{CO})_4$ entsteht, gemäß (22) zeigt:

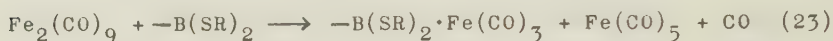


Man kann daher erwarten, daß $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ auch mit Thioboranen in zumindest ähnlicher Art wie mit Aminoboranen reagieren wird. Führt man die Reaktion mit MeB(SMe)_2 2 im Molverhältnis 1:1 in Ather oder Dioxan bei RT durch, so beobachtet man, bedingt durch die Thiophilie des Eisens niedriger Oxidationsstufen, eine relativ rasche Reaktion. Nach 1 Std. ist das $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ verbraucht, die Reaktionslösung ist jedoch schwarzbraun geworden, und es sind schwarze Produkte ausgefallen, deren IR-Untersuchung viele unterschiedliche Bruchstücke mit end- und brückenständigen CO-Gruppen zeigt*. Die Thioborane erleichtern die Spaltung des $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ derart, daß es notwendig wird, in ein unpolares LM überzugehen.

In Benzol benötigt die Reaktion mit MeB(SMe)_2 2, $\text{Me}_2\text{NB(SCH}_2)_2$ 7 oder $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ 10 etwa 20 Std. Die Menge der ausfallenden Carbonylbruchstücke (s.o.) ist sehr gering. Es resultiert eine rot- bis dunkelbraune Lösung. Eine quantitative Verfolgung der Reaktion zeigt, daß die molare Menge an CO freigesetzt wird. Das von der Reaktionslösung im Ölpumpenvakuum

* Mit der äquimolaren Menge $(\text{MeNBMe})_3$ ergibt sich in Ather dagegen ein völlig anderer Reaktionsverlauf: Man beobachtet eine langsame Grünfärbung der Lösung, nach 20 Std. hat sich fast quantitativ $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ gebildet.

abkondensierte Benzol enthält die äquimolare Menge $\text{Fe}(\text{CO})_5$, wie eine Weiteruntersuchung gezeigt hat. Das $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wird bei der Reaktion wie erwartet in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4$ gespalten, $\text{Fe}(\text{CO})_4$ wird als labile Zwischenstufe unter Abgabe von einem CO durch das Thioboran substituiert. Also verläuft die Umsetzung in Analogie zu (22) nach



Ersetzt man $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ durch Bicyclo(2.2.1)heptadien-eisentricarbonyl, so beobachtet man in Äther keine Reaktion mit $\text{MeB}(\text{SMe})_2$ 2, die Reaktivität dieser Verbindung ist hierfür nicht ausreichend.

1) Mit Bis(methylthio)methylboran

Die rotbraune Lösung, die nach Abreaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit $\text{MeB}(\text{SMe})_2$ 2 in Benzol vorliegt, zeigt im ^{11}B -Spektrum zwei Resonanzsignale, danach liegen etwa zwei Drittel des eingesetzten Thioborans frei vor (unverändertes Signal bei -67,8 ppm), das zweite Signal findet sich bei -34,2 ppm. Die Protonenresonanzsignale des gebundenen Thioborans sind zu höherem Feld verschoben.

Versucht man nach Abziehen des LM und des nichtabreagierten Thioborans das Produkt aus dem Reaktionsrückstand herauszuzublimieren, so geht bei 40-50°C ein borfreier, rotbrauner Feststoff über, der bei 63-65°C schmilzt. Dieser hat im Protonenresonanzspektrum drei Signale für Methylthiogruppen und enthält in Übereinstimmung mit dem nicht gefundenen ^{11}B -Signal keine B-Methylprotonen. Die S-Methylresonanzsignale bei -1,16 und -1,52 ppm sind von gleicher Intensität und repräsentieren 70-80% der Methylprotonen, ein drittes Signal liegt bei -1,47 ppm. Über den Verbleib der MeB-Gruppe kann nichts gesagt werden. Beim Ausziehen des Sublimationsrückstands mit Äther oder Benzol geht keine borhaltige Verbindung in Lösung.

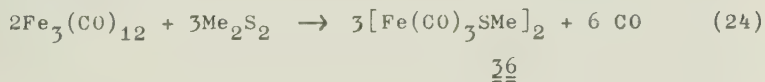
Drei Carbonylschwingungen bei 2070, 2030 und 1995 cm^{-1} sprechen für eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe, sie sind jedoch gegenüber der Reaktionslösung ($\nu(\text{CO})$ bei 2020, 1990 und 1970 cm^{-1}) zu höheren Wellenzahlen verschoben. Das Metallatom ist in eine formal positive Oxidationsstufe übergegangen. In Tab.11 sind die spektroskopischen Daten der untersuchten Verbindungen aufgeführt.

Tab.11 Spektroskopische Daten zur Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit $\text{MeB}(\text{SMe})_2$

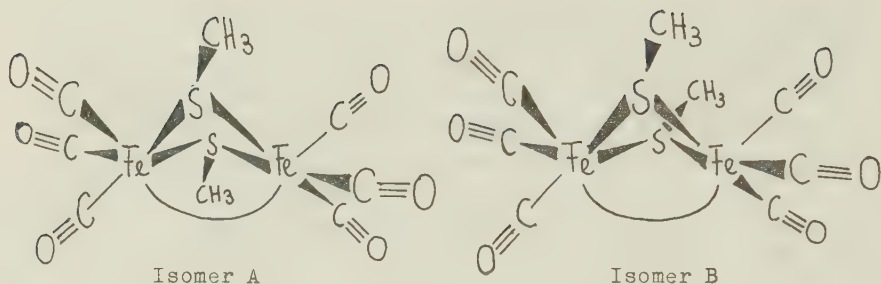
Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\Delta^1\text{H}$ [ppm]	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]
$\text{MeB}(\text{SMe})_2$	<u>2</u> -67,8 ^{a)}	-0,63 ^{a)} -1,98		
Reaktionslösung	-34,2 ^{b)}	-0,27 ^{b)}	+0,36	2020
$[\text{MeB}(\text{SMe})_2\text{Fe}(\text{CO})_3?]$ <u>32</u>		-1,48	+0,50	1990 1970
$[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SMe}]_2$ ⁵³⁾ <u>36</u>		-1,16 ^{b)} -1,52	+0,82 +0,46	2070 2030
Fp. 63-65°C rotbraun		-1,47	+0,51	1995

a) in Dioxan b) in Benzol

Der rotbraune Feststoff ist aufgrund seiner analytischen und spektroskopischen Daten identisch mit dem von W.Hieber et al.⁵³⁾ beschriebenen dimeren Methylthio-eisentricarbonyl, das die Autoren jedoch gemäß (24) darstellten:



Nach Untersuchungen von R.B.King⁵⁴⁾ fällt die Verbindung als Gemisch von zwei Isomeren an.



In Isomer A stehen die Methylgruppen "anti", es hat daher zwei Protonenresonanzsignale gleicher Intensität. Es liegt in der frisch sublimierten Verbindung 36 mit 70-80 % vor und schmilzt bei 65-67,5°C. In Isomer B stehen die Methylgruppen "syn", es sollte nur ein ¹H-Resonanzsignal zeigen. Es schmilzt bei 103,5°C⁵⁴).

Wann das Methylthio-eisentricarbonyl 36 gebildet wird - beim Abziehen des LM oder beim Erwärmen des Rückstands zur Sublimation auf 40-50°C - kann nicht gesagt werden. Es ist jedenfalls in der Reaktionslösung noch nicht vorhanden, sondern wird offensichtlich aus dem komplexierten Bis(methylthio)methylboran gebildet, von dem wir annehmen, daß es als Eisen(0)-tricarbonylkomplex vorliegt. Für das weiter unten beschriebene Bis(triphenylphosphin)platin(0)-bis(methylthio)methylboran liegt das ¹¹B-Resonanzsignal bei -31,5 ppm, ist also ähnlich weit verschoben wie für 35. Die beiden Protonenresonanzsignale erfahren ebenfalls eine Verschiebung zu höherem Feld. Ferner spricht die tiefe Lage der CO-Valenzschwingungen für einen Eisen(0)-Komplex. Der Versuch, 35 aus der Reaktionslösung mit Pentan auszufällen, scheiterte an der guten Löslichkeit in Pentan.

In der Hoffnung, MeB(SMe)₂•Fe(CO)₃ 35 massenspektroskopisch nachweisen zu können, wurde von dem nach Abziehen des LM verbleibenden Reaktionsrückstand ein Massenspektrum aufgenommen. Dazu muß er aber mehrere Stunden im HV getrocknet werden, bis der größte Teil des Benzols und des gebildeten Fe(CO)₅ abkondensiert ist. Diese Prozedur über-

steht jedoch der komplex nicht. Das Massenspektrum zeigt neben Peaks für $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ ($m/e=196$), Me_2S_2^+ ($m/e=94$) und kleinere Bruchstücken im wesentlichen die Bildung von $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SMe}]_2^+$ ($m/e=374$), das, wie schon von B.F.G.Johnson et al. beschrieben⁵⁵⁾, unter schrittweisem Verlust der CO-Gruppen fragmentiert. $\text{Fe}_2(\text{SMe})_2^+$ ($m/e=206$) hat die größte relative Intensität und verliert wiederum schrittweise die Methylgruppen, dann die Schwefelatome. Ein Peak für ein bor- und eisenhaltiges Fragment wurde nicht gefunden.

2) Mit weiteren Bis(methylthio)boranen

Die Umsetzung von $\text{PhB}(\text{SMe})_2$ 4 bzw. $\text{B}(\text{SMe})_3$ 1 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ im Molverhältnis 1:1 in Ather oder Benzol bringt ein ähnliches Ergebnis. In der Reaktionslösung wird wieder ein einziges ^{11}B -Signal eines gebundenen Thioborans bei -33,0ppm bzw. -19,5ppm beobachtet. Beim Versuch, die Verbindungen aus der Lösung zu isolieren, entsteht jedoch ebenfalls $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SMe}]_2$ 36.

3) Mit 2-Dimethylamino-1,3,2-dithiaborolan

Da, wie oben beschrieben, die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe relativ leicht eine BS-Bindung spaltet, wurde versucht, durch Stabilisierung der BS-Verbindung diese Spaltung zu erschweren, wobei dann ein stabilerer Eisenkomplex resultieren sollte. Dazu bietet sich die Einführung einer Dimethylamino-Gruppe am Boratom an. Da $\text{Me}_2\text{NB}(\text{SMe})_2$ nur im Gleichgewicht mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BSMe}$ und $\text{B}(\text{SMe})_3$ existiert⁸⁸⁾, wurde $\text{Me}_2\text{NB}(\text{SCH}_2)_2$ 7 eingesetzt. Da die Ringverbindung recht stabil ist, könnte sie der Einwirkung der Eisentricarbonylgruppe besser standhalten.

Bei der 1:1 Umsetzung von 7 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Benzol findet man, daß die Protonenresonanzsignale des Dithiaborolans in der Reaktionslösung nach 20 Std. völlig verschwunden sind, und man findet bei höherem Feld zwei neue Signale im Verhältnis 3:2. Das ^{11}B -Resonanzsignal ist dagegen nicht verschoben (s.w.u.).

sondern wird aus einem Komplex gebildet, von dem wir aus den bereits oben genannten Gründen annehmen, daß er der Eisen(0)-tricarbonylkomplex des Dithiaborolans ist.

Das bei der Sublimation zuerst übergehende, rotbraune Öl kann nicht analysiert werden, da es sich zu rasch zer - setzt, bei Zutritt von Luft augenblicklich grün wird. Wegen seiner hohen Löslichkeit in Pentan kann es aus der Reaktionslösung nicht ausgefällt werden. Deshalb wurde wieder versucht, das Öl massenspektroskopisch zu identi - fizieren. Es übersteht jedoch nicht die lange Trocknungs - zeit des Reaktionsrückstandes.

Im Massenspektrum bei 20 eV und 70 eV findet man neben den Peaks von Benzol und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nur die der flüchtigen Zersetzungsprodukte $\text{Me}_2\text{NB}(\text{SCH}_2)_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$ und deren Bruchstücke. Ein borhaltiges Eisenfragment tritt nicht auf, nur das Bruchstück mit der Massenzahl 212 könn - te aufgrund des Isotopenmusters borhaltig sein, oder ist vielleicht $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{NMe}_2$ - sein weiterer Abbau konnte nicht verfolgt werden. $\text{Me}_2\text{NB}(\text{SCH}_2)_2$ verliert zuerst C_2H_4 , auch der metastabile Peak des Zerfalls $\text{Me}_2\text{NB}(\text{SCH}_2)_2^+ \longrightarrow \text{Me}_2\text{NBS}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ wurde bei 96,5 gefunden (ber.: 96,4). Die weitere Fragmentierung des Liganden ist bei der Vielzahl der Bruchstücke nicht zu verfolgen. $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$ (vgl. Tab. 12a) zeigt den erwarteten⁵⁵⁾ schrittweisen Verlust der CO-Gruppen. Jedoch auch $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4^+$ hat nicht den rela - tiv stärksten Peak; diesen findet man für Fe_2S_2^+ , das wei - ter zu Fe_2S^+ und Fe_2^+ abgebaut wird. Zu einem geringeren Teil läuft die Fragmentierung von $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4^+$ über $\text{FeS}_2\text{C}_2\text{H}_4^+$, FeS_2^+ und FeS^+ .

Tab.12a Massenspektrum des Rückstands der Reaktion
von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit $\text{Me}_2\text{NB}(\text{SCH}_2)_2$
(70 eV, Angaben bezogen auf ^{56}Fe und ^{11}B)

Fragment	Masse	rel.Intensität
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$	372	27
$\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$	344	12
$\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$	316	26
$\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$	288	14
$\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$	260	25
$\text{Fe}_2(\text{CO})\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$	232	39
$\text{Fe}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$	204	33
Fe_2S_2	176	>100
$\text{FeS}_2\text{C}_2\text{H}_4$	148	(100)*
Fe_2S	144	74
FeS_2	120	(100)*
FeS	88	(100)*

* Die Peaks sind von anderen Bruchstücken
überlagert

4) Mit Tris(dimethylamino)borsulfol

Die Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ 10 in Benzol liefert eine dunkelbraune Reaktionslösung, deren ^{11}B -Resonanzspektrum zwei Signale im Verhältnis 1:2 (geschätzt) zeigt, wobei das eine Signal bezüglich der Ausgangsverbindung schwach zu höherem Feld, das andere zu tieferem Feld verschoben ist. Auch im Protonenresonanzspektrum sind zwei Signale im Flächenverhältnis 1:2 zu beobachten, das erste weist wiederum eine Hochfeldverschiebung auf, das zweite ist nur wenig verändert (vgl.Tab.13). Der in Lösung gebildete Komplex hat wie erwartet zwei unterschiedliche Me_2NB -Gruppen: Wenn zwei Schwefelatome des Borsulfols am Eisen koordinieren, hat eine Me_2NB -Gruppe diese beiden als Bindungspartner, während die zwei restlichen Gruppen einem unkomplexierten Schwefelatom benachbart sind (vgl.Abb.6a).

Die Lage der CO-Valenzschwingungen spricht wieder für einen Eisen(0)-tricarbonylkomplex⁵²⁾ des Borsulfols 39.

Da er sich mit Pentan nicht aus der Reaktionslösung ausfällen läßt, wurde er nach Abziehen des LM einer HV-Sublimation unterworfen. Bei 30°C geht eine dunkelbraune feste Verbindung der Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{NBS}_2[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ 40 über, die im ¹¹B- und ¹H-Resonanzspektrum nur jeweils ein Signal zeigt, dessen Lage dem Hochfeld-verschobenen Signal des in Lösung vorliegenden Produkts gleicht. Die CO-Valenzschwingungsbanden der Verbindung 40 liegen bei höheren Wellenzahlen, dies entspricht einer formal höheren Oxidationsstufe der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit. Die spektroskopischen Daten sind in Tab.13 zusammengefaßt.

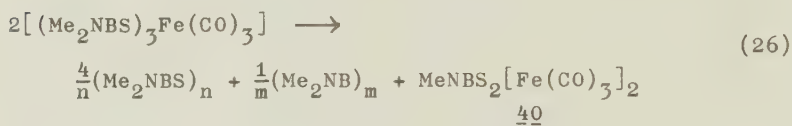
Tab.13 Spektroskopische Daten zur Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\Delta^1\text{H}$ [ppm]	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [cm ⁻¹]
$(\text{Me}_2\text{NBS})_3$	<u>10</u> $\left. \begin{matrix} -37,0^c \\ -38,4^b \end{matrix} \right\}$	$-2,96^a)$		
Reaktionslösung	$-36,6^b) \begin{matrix} (1) \\ (2) \end{matrix}$	$-2,52^b) \begin{matrix} (1) \\ (2) \end{matrix}$	$+0,44$	2020
$[(\text{Me}_2\text{NBS})_3\text{Fe}(\text{CO})_3?]$ <u>39</u> (Abb.6a)	$-39,9$	$-2,78$	$+0,18$	1990 1970
$\text{Me}_2\text{NBS}_2[\text{FeCO}_3]_2$ <u>40</u> (Abb.6b)	$-36,2^b)$	$-2,50^b)$	$+0,46$	2060 2020 1990
(Fp.85-87°C, dunkelbraun)				

a) in CH_2Cl_2 b) in Benzol c) in Dioxan

Es ist äußerst schwierig, den dunkelbraunen Feststoff 40 (Abb.6b) rein zu isolieren, da leicht $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ mitsublimiert, besonders wenn man den Rückstand zu stark erwärmt, wobei rasch Zersetzung eintritt. Er hat sich analog den

vorher beschriebenen Umsetzungen gebildet: Durch Einwirkung des $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Rests werden zwei BS-Bindungen gespalten, eine Me_2NB -Gruppe bleibt jedoch an die Schwefelatome gebunden und wird im Komplex eingebaut.



Das als weiteres Reaktionsprodukt vermutete polymere $(\text{Me}_2\text{NB})_m$ konnte wiederum nicht nachgewiesen werden. Auf den Faktor n von $(\text{Me}_2\text{NBS})_n$ wird weiter unten (s. Massenspektrum) eingegangen.

Man erhält formal die Eisen(I)-Verbindung der Dimethylaminodithioborsäure, der Komplex sollte sich auch direkt aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Me}_2\text{NB}(\text{SH})_2$ darstellen lassen, analog der von R.B.King beschriebenen Methode⁵⁷⁾ zur Gewinnung von überbrückten Dithio-dieisenhexacarbonylen.

Abb.6a Strukturvorschlag für $(\text{Me}_2\text{NBS})_3\text{Fe}(\text{CO})_3 \quad \underline{\underline{39}}$

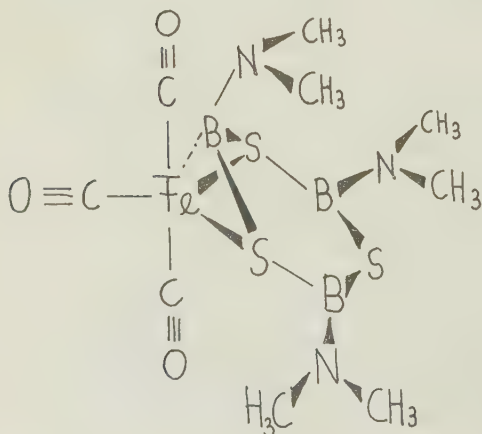
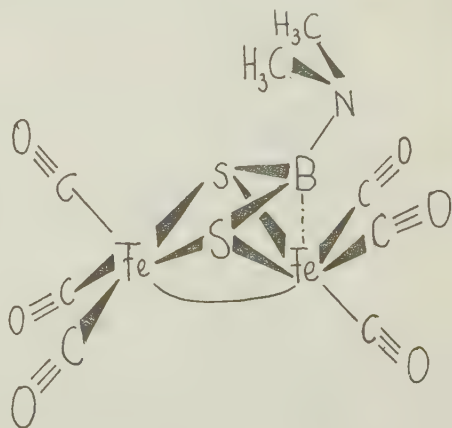


Abb.6b Strukturvorschlag für $\text{Me}_2\text{NBS}_2[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2 \quad \underline{\underline{40}}$



Im Massenspektrum vom Reaktionsrückstand findet man ebenfalls nur Zersetzungsprodukte des primär in Lösung gebildeten Komplexes. In Tab.14 sind die als eisen- und schwefelhaltig identifizierten Bruchstücke zusammengefaßt.

Tab.14 Massenspektrum des Rückstands der Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ (70 eV, Angaben bezogen auf ^{56}Fe und ^{11}B)

Fragment	Masse	rel.Intensität
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2\text{BNMe}_2$	399	10
$\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{S}_2\text{BNMe}_2$	371	10
$\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{S}_2\text{BNMe}_2$	343	13
$\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{S}_2\text{BNMe}_2$	315	8
$\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{S}_2\text{BNMe}_2$	287	13
$\text{Fe}_2(\text{CO})\text{S}_2\text{BNMe}_2$	259	27
$\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BNMe}_2$	231	45
Fe_2S_2	176	70
$\text{FeS}_2\text{BNMe}_2$	175	(100)*
$\text{Fe}(\text{CO})\text{S}_2\text{B}$	159	79
Fe_2S	144	23
FeSBNMe_2	143	64
FeS_2B	131	41
FeSB	99	(100)*
FeS	88	100

* Die Peaks sind von anderen Bruchstücken überlagert

Das Massenspektrum bei 20 eV bringt kein grundsätzlich anderes Ergebnis als die Fragmentierung bei 70 eV. Wie auch bei den vorher untersuchten Verbindungen fragmentiert das Dieisenhexacarbonyl-dimethylaminodithioborat 40 zu- erst unter schrittweisem Verlust der CO-Gruppen, $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{BNMe}_2^+$ verliert dann entweder ein Eisenatom oder die

Dimethylaminobor-Gruppe, schließlich resultiert in hoher Intensität FeS^+ .

Erstaunlich ist, daß kein Peak für 10 gefunden wird, dagegen $(\text{Me}_2\text{NBS})_2$ und Me_2NBS in hohen Intensitäten zu sehen sind. Es ist daher nicht sicher, ob beim Zerfall des primär gebildeten Komplexes das Borsulfol 10 oder ob nur der Vierring freigesetzt wird. Ferner findet man wieder den relativ starken Peak bei der Massenzahl 212 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{NMe}_2?]$ und den von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und dessen Abbau - produkten.

5) Diskussion

Die Reaktion der Thioborane 2, 4, 1, 7 und 10 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ erfolgt offenbar in der erwarteten Richtung. Die gebildeten 1:1-Eisentricarbonyl-Komplexe besitzen jedoch eine sehr geringe thermische Stabilität, da das Eisenatom aufgrund seiner hohen Thiophilie die BS-Bindung so stark polarisiert, daß es relativ leicht zu ihrer Spaltung kommt. Durch Einführung einer Dimethylaminogruppe am Boratom kann der Ligand die polarisierende Wirkung der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe etwas ausgleichen, die Komplexe 37 und 39 sind zumindest in Lösung stabil. Versucht man sie zu isolieren, kommt es jedoch wieder zur Spaltung der BS-Bindung. Setzt man dagegen ein Aminaddukt eines Thioborans mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ um, so kommt es zur teilweisen Ablösung des Amins und die Reaktion wird unübersichtlich. In der Lösung der Reaktion von $\text{MeB}(\text{SMe})_2 \cdot \text{py}$ 16 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ läßt sich ^{11}B - und ^1H -spektroskopisch neben dem unveränderten Pyridinaddukt 16 freigesetztes und durch die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe komplexiertes $\text{MeB}(\text{SMe})_2$ 2 nachweisen.

Bei der Spaltung der BS-Bindung entstehen die diamagnetischen Tricarbonyl-eisen(I)-thiolate, die dimer sind - die beiden Eisentricarbonyl-Reste werden durch die Schwefelatome überbrückt und die Eisenatome durch eine gebogene

Fe-Fe-Bindung miteinander verbunden⁵⁶⁾. Was aus dem borhaltigen Rest wird, der formal eine Reduktion erfährt, kann noch nicht gesagt werden. Man könnte sich vorstellen, daß Dibor- oder Polyborverbindungen gebildet werden, jedoch gelang es nie, sie nachzuweisen, das borhaltige Teilchen "scheint einfach zu verschwinden". Wenn man nun eine BS-Verbindung in die Reaktion einsetzt, in der die Schwefelatome ausschließlich an Boratome gebunden sind, dann sollte es möglich sein, eine Borgruppe in den Eisen(I)-thiolat-Komplex einzuführen, da bezüglich des Schwefels jeweils nur eine Bindung gespalten wird. Durch Reaktion von Dimethylaminoborsulfol 10 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ konnte tatsächlich Dimethylamino-dithioborat in den zweikernigen Eisen(I)-Komplex eingebaut werden.

VI. Versuche zur Darstellung von Bis(methylthio)phenylboran-kobalt- und nickel-Komplexen

Diese Reaktionen wurden ausschließlich mit PhB(SMe)_2 4 durchgeführt, das eine relativ große Reaktivität besitzt, am Boratom ausreichend Lewis-acid ist, um eventuell eine Bor-Metall-Wechselwirkung einzugehen, durch die B-Phenylgruppe jedoch relativ gut stabilisiert wird. Da alle Versuche einen ungünstigen Reaktionsverlauf zeigten, wurden andere Thioborane nicht mehr eingesetzt.

In Cyclopentadienyl-kobaltdicarbonyl lassen sich die beiden Carbonylgruppen leicht und unter milden Bedingungen substituieren⁵⁸). Mit der äquimolaren Menge 4 erfolgt bei RT jedoch in Toluol keine Reaktion, in Äther nur sehr langsame CO-Entwicklung. Nach 72 Std. war 39% der erwarteten CO-Menge freigesetzt worden, im IR-Spektrum der Reaktionslösung waren noch die starken Carbonylbanden der Ausgangsverbindung zu sehen. Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigte nur das Signal von 4 bei -65,0 ppm. Das ausgefallene, dunkelbraune Reaktionsprodukt ist nicht borhaltig. Die Reaktion erfolgt in Äther nur sehr langsam und unvollständig, die borhaltigen Produkte $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co(CO)(MeS)}_2\text{BPh}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co(MeS)}_2\text{BPh}$ scheinen instabil zu sein und Folgereaktionen zu unterliegen. Der Cyclopentadienyl-Rest vermag also nicht, eine Bindung zwischen dem kobaltatom und dem Thioboran genügend zu stabilisieren.

Nickeltetracarbonyl reagiert in Toluol oder ohne LM bei RT nicht mit 4. Man beobachtet nur die Abscheidung eines Nickelspiegels am Reaktionsgefäß, die gemessene geringe CO-Menge resultiert ausschließlich aus dieser Reaktion.

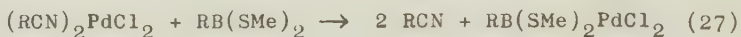
Durch Ersatz zweier CO-Gruppen des Ni(CO)_4 gegen TPP werden die restlichen beiden Carbonylgruppen gelockert⁵⁹). Daher sollte $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni(CO)}_2$ leichter mit 4 reagieren als Ni(CO)_4 . Tatsächlich beobachtet man in Dioxan bei RT Braunfärbung und langsame CO-Entwicklung. Die freigesetzte CO-Menge ist jedoch auch nach 70 Std. noch gering (32%). Erwärmen der Reak-

tionslösung auf 50°C bringt keine merkliche Beschleunigung der Reaktion. Beim Abziehen des LM fällt der größte Teil des Ausgangskomplexes unverändert aus, die eingeeingte Lösung zeigt im ^{11}B -Spektrum neben dem Signal des unveränderten Thioborans bei -65,0 ppm ein sehr breites Signal bei etwa -33 ppm. Dem Flächenverhältnis nach entspricht letzteres einem Viertel des eingesetzten Thioborans. Vielleicht ist das bei höherem Feld liegende Signal einem $(\text{TPP})_2\text{Ni}$ -Komplex von 4 zuzuordnen. Die Isolierung dieses Komplexes gelingt jedoch aufgrund seiner guten Löslichkeit in Dioxan nicht.

Durch Einführung von Äthylen anstelle der beiden CO-Gruppen läßt sich die Reaktivität des Ausgangskomplexes weiter erhöhen. Bis(triphenylphosphin)nickel-äthylen reagiert mit 4 in Äther schon bei -60°C, wobei sich die anfangs rötlich-braune Lösung langsam grünlich färbt. Nach Einengen und Auftauen der Lösung ist ein grünlich-brauner Feststoff ausgefallen, die überstehende Lösung ist braun. In der Lösung kann nur das freie Thioboran, allerdings in deutlich verringerter Konzentration, nachgewiesen werden. Der Rückstand ist in den gängigen LM praktisch unlöslich und zersetzt sich in CH_2Cl_2 unter weiterer Grünfärbung. Es konnten daher keine NMR-Spektren von ihm aufgenommen werden, das IR-Spektrum zeigt nur die starken Banden des $(\text{TPP})_2\text{Ni}$ -Restes, eine BS_2 -Schwingung wurde nicht gefunden. Es ist daher unklar, wie sich der Rückstand zusammensetzt. Die Grünfärbung der Lösung läßt auf die Bildung von Zersetzungsprodukten schließen. Bedingt durch die hohe Thiophilie hat das Nickelatom die BS -Bindungen zum Teil gespalten, wodurch die Reaktion unübersichtlich wird. Die Reaktivität von $(\text{TPP})_2\text{NiC}_2\text{H}_4$ ist sehr groß, die Reaktion verläuft unspezifisch und bleibt nicht beim gewünschten Substitutionsprodukt $(\text{TPP})_2\text{Ni}(\text{SMe})_2\text{BPh}$ stehen.

VII. Palladiumdichlorid-Komplexe von Thioborane

Dibenzonitril- oder Diacetonitril-palladiumdichlorid reagiert bei RT in Benzol glatt mit den Thioborane nach (27).



Die gelben, feinkristallinen Produkte 41, 42 und 43 fallen spontan und praktisch quantitativ aus und sind bei geeigneter Reaktionsführung analysenrein. Sie sind ziemlich luft- und temperaturstabil und in allen LM schwerlöslich. Auch in Methylenchlorid sind sie fast unlöslich. Bei längerem Stehen färbt sich das LM jedoch schwach rötlich-gelb und im ¹¹B- und ¹H-Resonanzspektrum sind nun bei äußerster Verstärkung zum Teil Signale zu sehen, deren Lage in Tab.15 angegeben wird.

Tab.15 ¹H- und ¹¹B-Verschiebungen der Methylthioborane-palladiumchloride in CH₂Cl₂

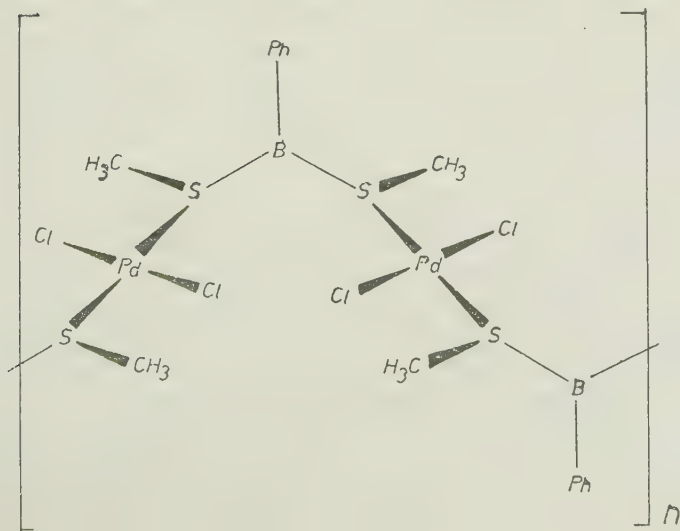
Verbindung	Fp. [Zers.] [°C]	δ ¹ H [ppm]	Δ ¹ H [ppm]	δ ¹¹ B [ppm]	Δ ¹¹ B [ppm]
PhB(SMe) ₂ PdCl ₂ <u>41</u>	ab 235	-2,42 -7,35	-0,17 +0,05	K.W.	-
MeB(SCH ₂) ₂ PdCl ₂ <u>42</u>	ab 260	-0,41 K.W.	+0,51	-33,2	+36,4
Me ₂ BSMePdCl ₂ <u>43</u>	ab 225	-0,10 -2,43	+0,58 -0,30	(59,4) ^{a)} (53,6)	-

K.W.: trotz mehrerer Messungen wurde kein Signal gefunden
a) aus der benzolischen Reaktionslösung

Leider ist die Tabelle unvollständig, nur das 2-Methyl-1,3,2-dithiaborolan-palladiumdichlorid 42 scheint in CH₂Cl₂ genügend löslich zu sein, um ein ¹¹B-Resonanzsignal zu ergeben. Es muß jedoch bezweifelt werden, ob diese Signale überhaupt den dargestellten komplexen zuzuordnen sind. So reagiert Me₂BSMe 3 langsam beim Stehen in CH₂Cl₂, im ¹¹B-Resonanzspektrum treten bei -55,0 und -34,4 ppm zwei neue Sig-

nale auf. Der Palladiumkomplex des Thioborans 43 könnte ähnliche Reaktionen eingehen, die rötliche Farbe der Lösung ließe sich dadurch erklären. Leider ist es aufgrund der geringen Intensitäten nicht möglich, die Flächenverhältnisse der Protonenresonanzsignale festzustellen, es kann auch hierdurch nicht geklärt werden, ob die dargestellten Komplexe vermessen wurden. Trotzdem sollen die gefundenen Werte kurz diskutiert werden. Die S-Methylprotonen werden wie erwartet schwach zu tieferem Feld verschoben. Durch Koordination am Palladiumdichlorid wird die Elektronendichte an den Schwefelatomen verringert, im Einklang mit der positiven Oxidationsstufe des Metallatoms erfolgt keine Rückbindung zum Schwefel. Im Widerspruch dazu werden die Signale der B-Methylprotonen und die ^{11}B -Resonanzsignale zu höherem Feld verschoben. Vielleicht sind hierfür sterische Faktoren ausschlaggebend - eine Erklärung kann nicht gegeben werden. Die Chloratome stehen vermutlich in den Komplexen wie in der Ausgangsverbindung trans^{60} , ein Ligand überbrückt zwei Palladiumatome, die Verbindungen liegen polymer vor (Abb.7). Dadurch ergeben sich die hohen Schmelzpunkte, die gute Luftstabilität und auch die schlechte Löslichkeit.

Abb.7 Strukturvorschlag für $\text{PhB}(\text{SMe})_2\text{PdCl}_2$ 41



Das Dithiaborolan 6 vermag nicht, die Chloratome am Palladium in cis-Stellung zu bringen und durch Koordination mit beiden Schwefelatomen einen einkernigen Komplex zu bilden. Es überbrückt vermutlich entsprechend der oben gezeigten Abbildung zwei Palladiumatome. Deshalb hatten wir gehofft, durch Koordination von zwei Me_2BSMe 3 einen einkernigen Palladiumdichloridkomplex zu erhalten. Doch die Reaktion verläuft analog zu den vorher untersuchten - trotz Verwendung eines großen Thioboranüberschusses fällt sofort das gelbe Produkt 43 aus, das nur die einfachmolare Menge Thioboran koordiniert hat. Ein Schwefelatom überbrückt nun zwei Palladiumreste, wodurch es die Koordinationszahl vier erreicht. Dieser Befund überrascht zunächst, doch die Stabilität dieser Verbindung ist vermutlich in ihrer Schwerlöslichkeit begründet.

Die IR-Spektren in Nujol sind wegen des polymeren Charakters der Verbindungen schlecht aufgelöst. Die Absorptionen des Acetonitrils ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ bei 2320 cm^{-1} und $\nu(\text{C}-\text{C})$ bei 1040 cm^{-1}) sind erwartungsgemäß verschwunden, bei $945\text{--}920\text{ cm}^{-1}$ tritt eine neue, charakteristische Absorption auf, die vermutlich einer $\nu(\text{BS})$ -Schwingung zuzuordnen ist.

Aufgrund der unzuverlässigen spektroskopischen Daten kann wenig über die Thioboran-palladiumdichlorid-Komplexe gesagt werden. Sicher ist nur ihre analytische Zusammensetzung und ihr polymerer Charakter. Erst wenn es gelingt, einen einkernigen Komplex darzustellen, wird man über die Natur dieser Verbindungen Genaueres erfahren können.

VIII Bis(triphenylphosphin)platin-Komplexe von Thioboranen

In seinen niedrigen Oxidationsstufen bevorzugt Platin eine Bindung zu Lewis-Basen höherer Perioden, wie Phosphor oder Arsen (weiche Basen⁹⁹⁾). Verantwortlich für die große Affinität zu solchen Basen sind nach gegenwärtiger Auffassung unbesetzte d-Zustände, die als Akzeptoren von Metall-d-Elektronenpaaren für ausreichenden Ladungsausgleich sorgen. Wie Phosphor und Arsen hat auch der Schwefel niedrigliegende d-Orbitale und sollte daher ein guter Bindungspartner für Platin(0) und Platin(II) sein. Tatsächlich sind einige recht stabile Thiokomplexe des Platins bekannt⁶¹⁾.

Durch Koordination von Thioboranen sollte untersucht werden, ob das Boratom in die Metall-Schwefel-Bindung mit einbezogen werden kann und welche Voraussetzungen dazu notwendig sind. Platin(0) eignet sich für diese Untersuchungen am besten. Tetrakis(triphenylphosphin)platin reagiert mit Thioboranen bereitwillig unter Substitution zweier TPP-Reste gemäß (28).



Da es jedoch Schwierigkeiten bereitet, das freigesetzte TPP vom Produkt abzutrennen, wurde $(TPP)_4Pt$ durch Bis(triphenylphosphin)platin-äthylen ersetzt:



Das freigesetzte Äthylen stört bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung nicht, durch kurzzeitiges Evakuieren kann es leicht aus dem Gleichgewicht entfernt werden, wodurch die Reaktion beschleunigt wird. Reaktionen nach (29) lassen sich in Benzol oder Cyclohexan durchführen. Sie sind bei RT nach drei bis vier Tagen beendet. Die rote Farbe von Zwischenprodukten ist dann der gelben Farbe der Thioboran-Komplexe gewichen. Bei geeigneter Reaktionsführung lassen sich die Produkte durch Einengen der Reaktionslösung oder durch Fällern mit Pentan analysenrein gewinnen.

1) Platinkomplexe von Thioboranan, Thiaborolanen und Borsulfolen

a) Darstellung und Eigenschaften

Die Umsetzungen nach (29) wurden mit den nachstehend aufgeführten Thioboranan in den angegebenen Molverhältnissen durchgeführt. Sie führten zu den folgenden Verbindungen:

Thioboranan		Molverhältnis (TPP) ₂ PtC ₂ H ₄ :Thioboranan	Platinkomplex	
MeB(SMe) ₂	<u>2</u>	1:1	(TPP) ₂ Pt(SMe) ₂ BMe	<u>44</u>
PhB(SMe) ₂	<u>4</u>	1:1	(TPP) ₂ Pt(SMe) ₂ BPh	<u>45</u>
MeB $\begin{array}{c} \diagup \text{S-CH}_2 \\ \diagdown \text{S-CH}_2 \end{array}$	<u>6</u>	1:1	(TPP) ₂ Pt(SCH ₂) ₂ BMe	<u>46</u>
Ph ₂ BSMe	<u>5</u>	1:2	(TPP) ₂ Pt ₂ (SMeBPh ₂) ₂	<u>47</u>
Me ₂ NB $\begin{array}{c} \diagup \text{S-CH}_2 \\ \diagdown \text{S-CH}_2 \end{array}$	<u>7</u>	1:1	(TPP) ₂ Pt(SCH ₂) ₂ BNMe ₂	<u>48</u>
C ₄ H ₄ NB $\begin{array}{c} \diagup \text{S-CH}_2 \\ \diagdown \text{S-CH}_2 \end{array}$	<u>8</u>	1:1	(TPP) ₂ Pt(SCH ₂) ₂ BNC ₄ H ₄	<u>49</u>
MeB $\begin{array}{c} \diagup \text{N(Ph)-CH}_2 \\ \diagdown \text{S-CH}_2 \end{array}$	<u>14</u>	1:1; 1:2	(TPP) ₂ Pt[SC ₂ H ₄ N(Ph)]BMe	<u>50</u>
B(SMe) ₃	<u>1</u>	1:1	[(TPP) ₂ Pt] ₃ [(SMe) ₃ B] ₂	<u>51</u>
(Me ₂ NBS) ₃	<u>10</u>	1:1	[(TPP) ₂ Pt] ₃ [(SBNMe ₂) ₃] ₂	<u>52</u>
(PhBS) ₃	<u>11</u>	3:2	[(TPP) ₂ Pt] ₃ [(SBPh) ₃] ₂	<u>53</u>

Die Komplexe werden in guten Ausbeuten (um 50%) erhalten, sie sind fast geruchlos und thermisch recht stabil. An der Luft verändern sie sich innerhalb von 24 Std. nicht. Sie sind feinkristallin und hellgelb und lösen sich frisch gefällt in Benzol und Dioxan recht gut, nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum jedoch viel schlechter. Merkbliche Mengen lösen sich dann nur in CH₂Cl₂, jedoch tritt innerhalb weniger Stunden unter Abscheidung grünlich-glasiger Flocken Zersetzung ein. Nach mehrtägigem Lagern sind die Verbindungen auch in CH₂Cl₂ nur unter Zersetzung löslich. Es ist

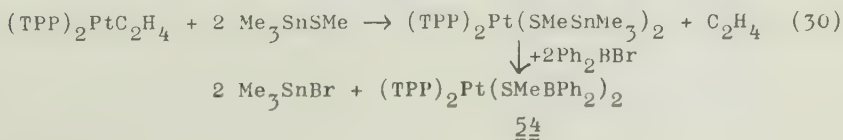
nicht möglich, die einmal ausgefällten Produkte durch Umkristallisation zu reinigen, da beim Lösen immer langsame Zersetzung eintritt, und die Zersetzungsprodukte beim Ausfällen mitgerissen werden.

Die nach der ersten Fällung mit Pentan stark verdünnten Reaktionslösungen von 44, 45, 46 und 51 wurden über mehrere Monate bei 0°C belassen. An der Wand der Reaktionsgefäße konnte das Wachsen orangeroter, rhomboedrischer Kristalle beobachtet werden. Das so aus (TPP)₂PtC₂H₄ und 4 gewonnene, kristalline Produkt hatte dieselbe Zusammensetzung wie das durch Fällung erzeugte hellgelbe Produkt 45.

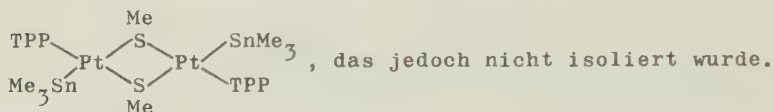
14 enthält nur ein Schwefelatom, es wurde daher im Verhältnis 1:1 und 2:1 mit (TPP)₂PtC₂H₄ umgesetzt, doch unabhängig von der Borolidinkonzentration entsteht nur das 1:1-Addukt 50.

Auch 5 hat nur eine Thiogruppe und wurde daher im Molverhältnis 1:1 und 2:1 umgesetzt. Bei der 1:1 Umsetzung fällt aus der Reaktionslösung ein gelbes, äußerst schwerlösliches und hochschmelzendes Produkt aus. Es ist unter Verdrängung von einem TPP aus dem Komplex entstanden, seine C/H-Analyse ist zwar reproduzierbar, steht jedoch mit keiner der erwarteten Zusammensetzungen im Einklang. Eine spektroskopische Untersuchung des Produkts ist aufgrund der Schwerlöslichkeit nicht möglich. Bei der Reaktion im Molverhältnis 2:1 bildet sich ebenfalls unter Verlust von einem TPP die braune, besser lösliche Verbindung 47, die aber nur einem 1:1-Komplex entspricht.

Um eventuell einen 2:1-Komplex zu erhalten und dessen Stabilität gegen TPP-Abspaltung kennenzulernen, wurde versucht, (TPP)₂Pt(SMeBPh₂)₂ 54 gemäß (30) darzustellen:



Die Darstellung von 54 gelingt auf diesem Weg nicht. Bei der Reaktion wird nur ein Me_3SnSMe aufgenommen, jedoch gleichzeitig ein Mol TPP verdrängt. Wahrscheinlich bildet sich unter Spaltung der SnS -Bindung



Bei Zugabe von Ph_2BBr zur Reaktionslösung wird diese braun. Auf Pentanzugabe fällt ein braunes Produkt aus, dessen C/H-Analyse zwar mit 47 übereinstimmt, das jedoch nicht einheitlich ist. (5 Signale im Protonenresonanzspektrum).

$(\text{TPP})_2\text{Pt} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ bildet mit $\text{B}(\text{SMe})_3$ 1 das hellgelbe 3:2-Addukt 51, das sich entsprechend den Komplexen 44 bis 50 bildet, in Benzol und CH_2Cl_2 jedoch schwerer löslich ist*. Die Umsetzung läßt sich auch in 1 als Reaktionsmedium bei RT durchführen. Bestimmt man nach Abkondensieren des nicht verbrauchten Thioborans die aufgenommene Menge von 1, findet man ebenfalls die Bildung des 3:2-Addukts. 1 hat drei Methylthiogruppen, die alle zur Komplexbildung herangezogen werden. Sie werden an mehrere Platinatome gebunden, da $(\text{TPP})_2\text{Pt}$ nur über zwei freie Koordinationsstellen verfügt.

$(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ 10, ein Molekül mit drei Schwefelatomen, bildet wie 1 ebenfalls einen relativ schwerlöslichen 3:2-Komplex 52. Zur Darstellung des analogen Triphenylborsulfolkomplexes 53 werden die Ausgangsverbindungen im Molverhältnis 3:2 wegen der Schwerlöslichkeit von 11

* Es wurde versucht, von 51 eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol durchzuführen. Die gerade noch lösliche Menge war jedoch zu gering, die Lösung war weniger als 10^{-3} molar, außerdem trat Dissoziation und langsame Zersetzung ein. Es wurde ein Molekulargewicht von 216 gefunden, der berechnete Wert liegt bei 2461. Die tatsächliche Molekülgröße von 51 kann daher nicht angegeben werden.

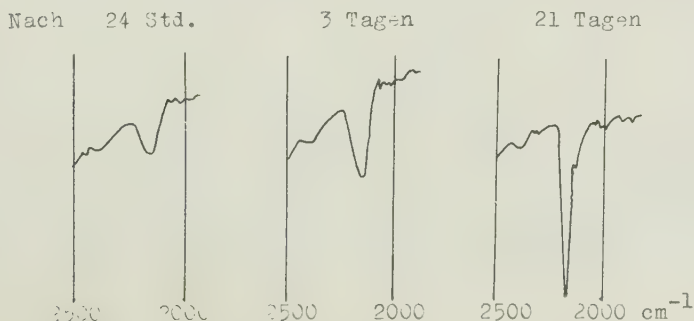
14 Tage bei RT in Benzol gerührt. Man erhält 53 als weißes, feinkristallines, in allen LM fast unlösliches Pulver.

Tris(dimethylamino)boran und Hexamethylborazol vermögen weder in Cyclohexan noch in Benzol stabile Komplexe mit $(\text{TPP})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ zu bilden. Man beobachtet zwar eine Rotfärbung der Reaktionslösung, doch selbst nach Zugabe eines dreifach molaren Überschußes des Aminoborans färbt sich die Lösung nicht wieder gelb - auch nach 7 Tagen ist noch keine Abreaktion erfolgt. Der Platinkomplex reagiert mit Aminoboranan, wenn überhaupt, nur bis zu einem Gleichgewicht, es können keine reinen Anlagerungsprodukte isoliert werden. Die Thiophilie des Platins spielt für die Bildung der Thioborankomplexe eine entscheidende Rolle, die Wechselwirkung mit einer partiellen Doppelbindung am Boratom ist dagegen von untergeordneter Bedeutung.

Die stark abnehmende Löslichkeit der Platinkomplexe mit zunehmender Lagerungszeit erschwert die spektroskopische Untersuchung - nur frisch dargestellte Produkte gehen zur Aufnahme von NMR-Spektren in ausreichender Menge in Lösung. Bei vielen Übergangsmetall(0)-Komplexen beobachtet man, bedingt durch Alterungsprozesse des Niederschlags, eine Abnahme der Löslichkeit, sie ist jedoch für die dargestellten Platinkomplexe so groß, daß eine chemische Veränderung im Festkörper angenommen werden muß.

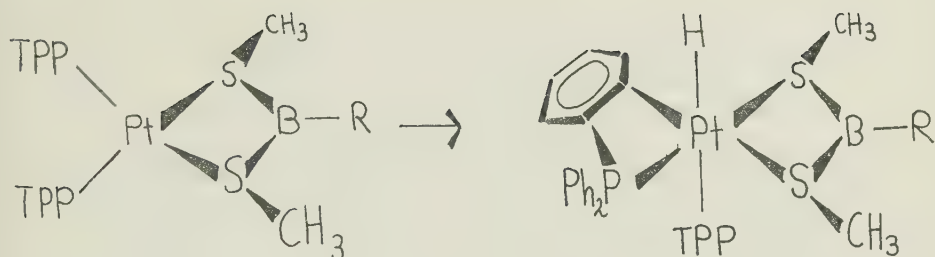
Tatsächlich beobachtet man im IR-Spektrum die Ausbildung einer Bande bei $2150 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$. Sie ist erst schwach und breit, wird mit der Zeit immer schärfer und stärker, wobei sie ihre Lage noch ändert (vgl. Abb.8).

Abb.8 IR-Spektrum von $(\text{TPP})_2\text{Pt}[\text{SC}_2\text{H}_4\text{N(Ph)}]\text{BMe}$ 50 zwischen 2500 u. 2000 cm^{-1} nach zunehmend langer Lagerungszeit



Die Angabe der genauen Wellenzahl ist daher nicht möglich. Sie wird nur für die beiden Borsulfolkomplexe des Platins nicht gefunden. Die Bande kann einer Pt-H-Absorption zugeordnet werden⁸⁹⁾. Die zugehörige $\delta(\text{PtH})$ -Schwingung¹⁰⁰⁾ würde dann bei $800\text{--}810\text{ cm}^{-1}$ liegen, wo eine breite Bande zu beobachten ist. Diese ist jedoch meist nur recht schwach, die Bande bei $2150 \pm 100\text{ cm}^{-1}$ dagegen für eine Pt-H-Absorption teilweise ungewöhnlich stark. Da aber eine andere Deutung für die Bande nicht gegeben werden kann, wird im folgenden die Bildung einer Pt-H-Bindung angenommen.

Dieser Befund wäre in der Chemie der Platinmetalle nicht ungewöhnlich. Nach Malatesta⁶²⁾ und Ugo⁶³⁾ stammt der Wasserstoff möglicherweise aus dem LM oder aus Spuren von Wasser, die jedoch bei der von uns angewandten Arbeitstechnik ausgeschlossen werden können. Bei Verwendung von Cyclohexan ist auch eine Übertragung des Wasserstoffs aus dem LM nicht möglich, die in diesem LM dargestellten Komplexe bilden ebenfalls eine Pt-H-Bindung aus. Die Hydridverschiebung erfolgt somit von dem Phenylring eines TPPs, ähnlich der von M.A.Bennelt und D.L.Milner⁶⁴⁾ untersuchten Veränderung von $\text{Ir}(\text{TPP})_3\text{Cl}$, das beim Kochen in Benzol oder Cyclohexan selbst im Dunkeln ein Hydrid $(\text{TPP})_3\text{IrH}_x\text{Cl}$ ($\nu(\text{Ir-H})$ bei 2240 cm^{-1}) bildet. Ersetzt man das TPP durch $\text{P}(\text{C}_6\text{D}_5)_3$, bilden sich ausschließlich Ir-D-Bindungen, im Infrarotspektrum finden sich Anzeichen für einen ortho-disubstituierten Benzolring. Diese Hydridverschiebung ist typisch für die Edelmetalle der dritten Übergangsreihe, auch wenn sie beim Platin bisher nicht beobachtet wurde. Sie ist nicht auf Phenylphosphinkomplexe beschränkt, denn bei der Reaktion von K_2PtCl_4 mit Azobenzol⁶⁵⁾ erfolgt am Azobenzol ebenfalls die Ablösung eines o-Wasserstoffatoms unter Ausbildung einer Pt-C-Bindung. Bei der Hydridverschiebung geht der tetraedrische Platin(0)-mutmaßlich in einen oktaedrischen Platin(II)-Komplex über, da es nicht zur Ablösung des anderen TPPs kommt.



Die Bildung eines oktaedrischen Platin(II)-Komplexes ist ungewöhnlich, jedoch durchaus möglich⁹⁰⁾, bei einem 5d⁸-Zentralatom sollten dann aber zwei Bindungen deutlich länger sein.

Die Hydridverschiebung machen wir für die rasch abnehmende Löslichkeit der ausgefällten Platinkomplexe verantwortlich. Die spektroskopischen Untersuchungen wurden daher mit den frisch dargestellten Verbindungen durchgeführt, bei denen die Bande der Pt-H-Schwingung noch sehr schwach ist (vgl. Abb. 8). Denn die durch Substitution gebildeten Platin(0)-Komplexe sind für uns von größerem Interesse, da Platin(0) am besten zu den Thioborane zurückbinden kann und ungewiß ist, welche Folgereaktionen die Hydridverschiebung nach sich zieht. In der folgenden Diskussion der Spektren wird daher angenommen, daß die einfachen Anlagerungsprodukte vermessen wurden, obwohl nicht sicher gesagt werden kann, wie weit die Hydridverschiebung schon fortgeschritten war.

b) Spektroskopische Untersuchungen und strukturelle Aspekte

Die Verschiebungen der ¹¹B-NMR-Signale der untersuchten Platinkomplexe sind in Tab. 16 angegeben. Entsprechend den Cr(CO)₅- und Fe(CO)₅-Komplexen werden die ¹¹B-NMR-Signale der B-Alkyl- und B-Aryl-thioborane durch die Bindung an den (TPP)₂Pt-Rest zu höherem Feld verschoben. Die Verschiebung ist größer als +30 ppm. Ersetzt man die Alkylgruppe aber durch eine Dimethylaminogruppe, so wird das Boratom ausreichend elektronisch abgesättigt und tritt nun offen -

Tab.16 ^{11}B -NMR-Daten von $(\text{TPP})_2\text{PtL}$ im Vergleich zu den freien Liganden L

L		$\delta^{11}\text{B}[\text{ppm}]$		$\Delta^{11}\text{B}$
		komplex	Ligand	
$\text{MeB}(\text{SMe})_2$	<u>2</u>	-31,5 ^{a)}	-66,2 ^{a)}	+34,8
$\text{PhB}(\text{SMe})_2$	<u>4</u>	-32,3 ^{a)}	-65,0 ^{c)}	+33,7
$\text{MeB}(\text{SCH}_2)_2$	<u>6</u>	-32,0 ^{a)}	-69,6 ^{b)}	+37,6
$\text{Me}_2\text{NB}(\text{SCH}_2)_2$	<u>7</u>	-46,3 ^{a)}	-45,6 ^{b)}	-
$(\text{Me}_2\text{NBS})_3$	<u>10</u>	-36,3 ^{a)}	-36,2 ^{b)}	-
$\text{MeB}(\text{Ph})\text{C}_4\text{H}_4$	<u>14</u>	-33,0 ^{a, b)}	-46,8 ^{b)}	+13,8
$\text{C}_4\text{H}_4\text{NB}(\text{SCH}_2)_2$	<u>8</u>	-14,0 ^{a, b)}	-52,8 ^{b)}	+38,8
$\text{B}(\text{SMe})_3$	<u>1</u>	-60,7 ^{a)}	-61,2 ^{c)}	-
$(\text{PhBS})_3$	<u>11</u>	-	-58,3 ^{b)}	-

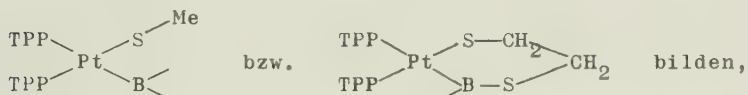
a) in Benzol b) in CH_2Cl_2 c) in Dioxan

sichtlich mit dem Platin nur noch in schwache Wechselwirkung - das ^{11}B -NMR-Signal wird daher kaum verschoben. Im Falle von 14, d.h. bei einer Verbindung mit nur einer BS-Gruppierung erfolgt bei der Komplexierung eine nur kleine Hochfeldverschiebung ($\Delta^{11}\text{B}$: +13,8 ppm). Die Pyrrolylgruppe vermag das Thioboran noch weniger abzuschirmen, $\text{C}_4\text{H}_4\text{NB}(\text{SCH}_2)_2$ 8 bildet im Komplex eine starke Bor-Metall-Wechselwirkung aus, weshalb wieder eine Verschiebung von mehr als +30 ppm gefunden wird. $\text{B}(\text{SMe})_3$ 1 bildet einen mehrkernigen Komplex, das Boratom befindet sich zwischen mehreren $(\text{TPP})_2\text{Pt}$ -Resten, kann aber mit keinem eine Bindung eingehen, das ^{11}B -Signal wird daher nicht verschoben. Für das nicht einheitliche $(\text{TPP})_2\text{Pt}_2(\text{Ph}_2\text{BSMe})_2$ 47 wird ein sehr breites ^{11}B -Signal bei -40,5 ppm gefunden, es ist ebenfalls zu höherem Feld ($\Delta^{11}\text{B}$: +26,5 ppm) verschoben.

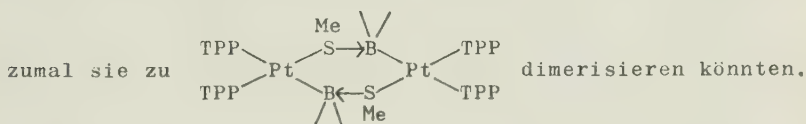
Die $\Delta^{11}\text{B}$ -Verschiebungen sind somit oft beachtlich, d.h. die Abschirmung des Boratoms steigt fast immer bei der Bindung des Thioborans an das Pt-Atom an. Dies kann z.B. in einer Platin-Bor-Wechselwirkung begründet sein, denn da unkomplexiertes TPP keine Addukte mit Thioborane bildet,

kann das Auftreten von Bor-Phosphor-Koordination ausgeschlossen werden. Hingegen kann eine Wechselwirkung durch Überlappung besetzter d-Funktionen des Platins mit dem unbesetzten p-Orbital des Boratoms oder einem niedrigliegenden leeren BS-Orbital vorliegen.

Die Hochfeldverschiebung der ^{11}B -Signale ließe sich jedoch auch dadurch erklären, daß es bei der Reaktion der Thioborane mit $(\text{TPP})_2\text{Pt}\cdot\text{C}_2\text{H}_4$ zur Spaltung einer BS-Bindung kommt (oxidative Addition). Dabei würden sich Verbindungen vom Typus



die ein deutlich hochfeldverschobenes ^{11}B -Signal haben sollten,



Eine Entscheidung zu Gunsten einer Substitutionsreaktion oder oxidativen Addition kann an Hand der $\Delta^{11}\text{B}$ -Verschiebungen nicht gefällt werden.

Die chemischen Verschiebungen der Protonenresonanzsignale der Platinkomplexe werden in Tab.17 angegeben.

Tab.17 ^1H -NMR-Daten von $(\text{TPP})_2\text{PtL}$ im Vergleich zu den freien Liganden L

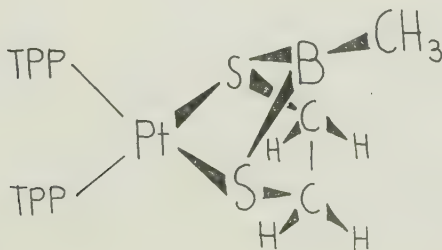
L		$\delta^1\text{H}[\text{ppm}]$		$\Delta^1\text{H}$	Zuordnung
	Ligand	Komplex			
$\text{MeB}(\text{SMe})_2$	<u>2</u>	-0,88 ^{b)}	-0,10 ^{b)}	+0,78	MeB-Prot.
		-2,20	-1,63	+0,57	MeS-Prot.
$\text{PhB}(\text{SMe})_2$	<u>4</u>	-2,13 ^{a)}	-1,97 ^{a)}	+0,16	MeS-Prot.
$\text{MeB}(\text{SCH}_2)_2$	<u>6</u>	-0,92 ^{b)}	-0,11 ^{b)}	+0,81	MeB-Prot.
		-3,20	-2,70	+0,50	SCH_2 -Prot.
$\text{Me}_2\text{NB}(\text{SCH}_2)_2$	<u>7</u>	-2,81 ^{b)}	-2,53 ^{b)}	-2,27 ^{a)}	Me_2N -Prot.
		-3,11	-2,69	-2,50	SCH_2 -Prot.
$(\text{Me}_2\text{NBS})_3$	<u>10</u>	-2,96 ^{b)}	-1,50 ^{b)}	+1,46	Me_2N -Prot.
$\text{MeB}[\text{N}(\text{Ph})\text{C}_2\text{H}_4\text{S}]$	<u>14</u>	-0,60 ^{b)}	-0,14 ^{b)}	+0,46	MeB-Prot.
		-2,93	]-1,48	+1,45	SCH_2 -Prot.
		-3,88		+2,40	NCH_2 -Prot.
$\text{C}_4\text{H}_4\text{NB}(\text{SCH}_2)_2$	<u>8</u>	-3,25 ^{b)}	-2,58	(1,42) ^{b)}	SCH_2 -Prot.
$\text{B}(\text{SMe})_3$	<u>1</u>	-2,05 ^{a)}	-1,45 ^{a)}	+0,60	SMe-Prot.
$(\text{PhBS})_3$	<u>11</u>	-7,4 ^{b)}	-	-	Ph-Prot.

a) in Benzol b) in CH_2Cl_2

Die Verschiebung der B-Methylprotonen ist mit +0,8 ppm recht groß, steht jedoch in Übereinstimmung mit den stark positiven $\Delta^{11}\text{B}$ -Daten. Nur für den Borolidin-Komplex 50 ist sie mit +0,46 ppm wie auch die ^{11}B -Verschiebung kleiner. Die S-Methylprotonen sind um +0,6 ppm, im $\text{PhB}(\text{SMe})_2$ -Komplex 45 jedoch nur um +0,16 ppm verschoben. Die S- CH_2 -Protonen erfahren ein $\Delta^1\text{H}$ von etwa +0,5 ppm. Beim $\text{C}_4\text{H}_4\text{NB}(\text{SCH}_2)_2$ -Komplex 49 tritt jedoch beim Lösen in CH_2Cl_2 sehr rasch Zersetzung ein, und bei -1,42 ppm ist mit wachsender Stärke ein neues schärferes Signal zu beobachten. Das Flächenverhältnis der Summe der Phenyl- und Pyrrolprotonensignale einerseits und der Methylenprotonen andererseits stimmt mit 3,8 : 34 (erwartet 4 : 34) jedoch recht gut. Die Me_2N -Protonen werden wie erwartet in dem $\text{Me}_2\text{NB}(\text{SCH}_2)_2$ -Komplex 48 nur sehr wenig verschoben (+0,28 ppm),

die Verschiebung ist auf Nachbargruppeneffekte zurückzuführen. Im $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ -Komplex 52 ist sie dagegen so groß (+1,46 ppm), daß Veränderungen des Liganden beim Lösen des Komplexes in CH_2Cl_2 angenommen werden müssen. Auch stimmt die Integration der Me_2N - zu den Phenylprotonen mit 3,8:30 nicht mit dem berechneten Wert 6:30 überein. Zur Aufnahme der Protonenspektren ist jedoch immer eine Verstärkung von mindestens SA 100 notwendig, die es äußerst schwierig macht, die Phase konstant zu halten, weshalb die Integrationswerte mit relativ grossen Fehlern behaftet sind. Im Borolidinkomplex 50 wird für die SCH_2 - und NCH_2 -Protonen nur noch ein Signal beobachtet. Die Verschiebungen sind mit +1,45 bzw. +2,40 ppm so groß, daß wieder eine Veränderung des Liganden beim Lösen des Komplexes eingetreten sein muß. Das Integrationsverhältnis von Phenyl- zu CH_2 - zu MeB-Protonen stimmt mit 35:4,3:2,2 (berechnet: 35:4:3) in Anbetracht der großen Verstärkung recht gut. Die Lage der Phenylprotonen im Triphenylborsulfonkomplex 53 kann nicht angegeben werden, da ihr Signal mit dem des koordinierten TPPs überlagert.

Das Signal der CH_2 -Protonen der Dithiaborolane wird bei der Komplexbildung nicht, wie erwartet, aufgespalten, die zum $(\text{TPP})_2\text{Pt}$ hingewandten Protonen sind im Resonanzspektrum den abgewandten gleichwertig.

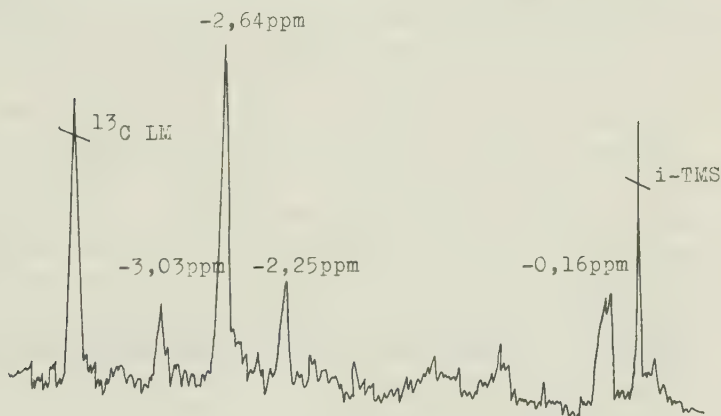


Hierfür bieten sich zwei Erklärungen an. Es wird angenommen, daß das ursprünglich planare Dithiaborolan bei der Komplexbildung an den Schwefelatomen abwinkelt. Dadurch gelangt je ein H-Atom in die Nähe der B-Methylgruppe und des koordinierten $(\text{TPP})_2\text{Pt}$ -Restes. Die durch diese Gruppen bewirkte Verschiebung kann von gleicher Größe sein (zufällige Entartung), zumal geringe Unterschiede bei der durch die hohe Verstärkung bedingten Breite der Signale nicht sichtbar sind. In $(\text{TPP})_4\text{Pt}$ ist ein TPP nur relativ schwach gebunden - es dissoziiert leicht ab, wobei das stabilere $(\text{TPP})_3\text{Pt}$ zurückbleibt. Mit sperrigen Phosphinen großer Akzeptorstärke werden überhaupt nur die dreifach koordinierten Platin(0)-Komplexe gebildet^{62,66}). Es ist daher durchaus möglich, daß sich in Lösung auch eine Pt-S-Bindung relativ leicht löst und das Dithiaborolan um das andere Schwefelatom umklappt. Ist die Frequenz dieses Umklappvorgangs größer als die Differenz der Resonanzfrequenzen der unterschiedlichen CH_2 -Protonen, so mitteln sich die verschiedenen Umgebungseinflüsse für die Kernresonanz heraus und es wird nur noch ein Signal beobachtet. Bei tiefen Temperaturen sollte dann das Resonanzsignal aufspalten. Die Aufnahme eines Tieftemperaturspektrums ist jedoch nicht möglich, da sich die Verbindungen 46, 48 und 49 relativ rasch in CH_2Cl_2 zersetzen. Ein ähnlicher Befund ergibt sich für das 1,3-Dimethyl-2-chlor-1,3,2-diazaphospholan⁶⁷), dessen Signal für die CH_2 -Protonen erst unter -30°C aufspaltet.

Es kann bisher nicht festgestellt werden, welche der beiden Erklärungen richtig ist. Denn auch für überbrückte, mehrkernige Strukturen ergibt sich, wenn das Dithiaborolan bei der Koordination an den Schwefelatomen abwinkelt, keine C_{2v} -Symmetrie, d.h. es wären zwei Signale für die Ringprotonen zu erwarten. Aufgrund der guten Löslichkeit der frisch dargestellten Komplexe sind polymere Strukturen aber unwahrscheinlich.

Ferner kann für $\text{MeB}(\text{SCH}_2)_2$ 6 ausgeschlossen werden, daß der Ring bei der Komplexbildung geöffnet wird, da es gelingt, ihn vom Komplex 46 unverändert abzulösen (s.u.). Neben dem unaufgespaltenen Signal der CH_2 -Protonen sind für diese Verbindung zwei Satelliten durch Kopplung mit dem ^{195}Pt -Kern ($J=1/2$; 36,7% natürliche Häufigkeit) zu beobachten (Abb.9). Die Kopplungskonstante beträgt 78 Hz, ist also kleiner als die der Äthylenprotonen von $(\text{TPP})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ mit 100 Hz.

Abb.9 Protonenresonanzspektrum von $(\text{TPP})_2\text{Pt}(\text{SCH}_2)_2\text{BMe}$



Die bei der Behandlung der ^{11}B -NMR-Spektren erörterte Frage, ob bei der Komplexbildung der Ligand intakt bleibt oder ob er im Sinne einer oxidativen Addition abreagiert, sollte durch den Versuch beantwortet werden, den Liganden aus dem Komplex zu verdrängen und ihn wieder freigesetzt ^1H -NMR-spektroskopisch nachzuweisen*. TPP eignet sich hierfür nicht, da es im Komplex von Thioboranen selbst verdrängt wird (s.o.). Als verdrängendes Agens sind dagegen Verbindungen interessant, die mit Platin(0) eine oxidative Addition eingehen, wobei allerdings in einem Kontrollversuch geklärt werden muß, ob nicht der freie Ligand ebenfalls mit dem Agens reagiert.

* Die Versuche wurden alle im NMR-Maßstab durchgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden daher nur vermessen, jedoch nicht isoliert.

So reagiert MeJ langsam mit $\text{MeB}(\text{SCH}_2)_2$ 6 in CH_2Cl_2 (Sulfoniumsalzbildung?): Die Lösung wird gelb und nach vier Tagen sind viele neue Protonenresonanzsignale, aber nur ein neues ^{11}B -Signal bei -33,5 ppm zu beobachten. Der Platinkomplex dieses Thioborans 46, eignet sich daher nur bedingt für eine Verdrängung des Liganden durch oxidative Addition.

$\text{Me}_2\text{NB}(\text{SCH}_2)_2$ 7 reagiert in CH_2Cl_2 ebenfalls mit MeJ: Nach 20 Std. ist ein hellbrauner Feststoff ausgefallen; in der Lösung findet man neben den ^1H -Signalen des Dithiaborolans zwei neue, breitere Signale bei -2,70 ppm und -3,35 ppm. Auch der $(\text{TPP})_2\text{Pt}$ -Komplex dieses Thioborans 47 reagiert mit MeJ: Nach 20 Std. zeigt das NMR-Spektrum ein breites Signal bei -3,35 ppm. Das bei -2,70 ppm liegende Signal des Komplexes wurde breiter. Es ist zumindest teilweise dem Reaktionsprodukt von 7 mit MeJ zuzuschreiben, da eine deutliche Veränderung des Platinkomplexes erfolgt ist- im NMR-Röhrchen ist das gelbe $(\text{TPP})_2\text{PtMeJ}^{101}$ ausgefallen. Das MeJ scheint den Liganden aus dem Komplex zu verdrängen, die Reaktion erfolgt relativ glatt, da der Ligand mit MeJ weiterreagiert und somit aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Die hierbei gebildeten Produkte stimmen im Protonenspektrum mit denen des Kontrollversuchs überein.

Gibt man zu einer Lösung von $(\text{TPP})_2\text{PtMeB}(\text{SCH}_2)_2$ 46 in CH_2Cl_2 im NMR-Röhrchen die äquimolare Menge J_2 , so erscheinen schon nach 1 Std. neben den Signalen des Komplexes (-0,11 ppm; -2,60 ppm) die des freien Liganden 6 (-0,88ppm; -3,22 ppm). Sie sind relativ breit, stimmen aber in der Lage mit denen des Liganden 6 im Kontrollversuch (-0,92ppm; -3,26 ppm) überein. Der Kontrollversuch zeigt, daß der Ligand mit J_2 nur sehr langsam reagiert: Nach 24 Std. ist das Protonenspektrum praktisch unverändert. Mit J_2 gelingt es, den Liganden 6 in einer glatten Reaktion aus dem Komplex 46 zu verdrängen und ihn unverändert ^1H -NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Er hatte somit in einer einfachen Substitutionsreaktion eine Anlagerungsverbindung mit $(\text{TPP})_2\text{Pt}$ gebildet.

Die IR-Spektren der Verbindungen 44 bis 53, die in Nujol oder Cyclohexan aufgenommen wurden, erweisen sich als weitgehend identisch, da sie durch die intensiven Schwingungen der koordinierten TPP-Reste geprägt wurden. Im Vergleich zum $(\text{TPP})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ -IR-Spektrum findet man jedoch für die Thioborankomplexe schwächere Banden im Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1300 cm^{-1} . Nur eine Bande bei etwa 1100 cm^{-1} gewinnt stark an Intensität und dient als Charakteristikum für koordinierte Thioborane. Über die Banden, die bei $2150 \pm 100\text{ cm}^{-1}$ liegen und nur bei den Borsulfolkomplexen nicht gefunden werden, wurde bereits weiter oben berichtet. Die BS-Banden sind meist sehr schwach und breit und lassen sich nicht eindeutig identifizieren. Für den $\text{PhB}(\text{SMe})_2$ -Komplex 45 wird die antisymmetrische BS_2 -Schwingung von $936/908\text{ cm}^{-1}$ langwellig nach $857/840\text{ cm}^{-1}$ verschoben, während sie für den Triphenylborsulfol-Komplex 53 fast unverschoben bei $885/870\text{ cm}^{-1}$ zu sehen ist. Die Phenylschwingungen der Thioborane sind meist gut von denen der TPPs zu unterscheiden. Für den Triphenylborsulfolkomplex 53 werden sie kurzwellig von 745 cm^{-1} und 680 cm^{-1} nach 757 cm^{-1} und 702 cm^{-1} verschoben.

2) Platinkomplexe von Thioboran-Aminaddukten

a) Darstellung und Eigenschaften

Die Umsetzungen von $(\text{TPP})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ mit den Verbindungen $\text{MeB}(\text{SMe})_2 \cdot \text{py}$ 16, $[\text{MeB}(\text{SMe})_2 \cdot \text{py}_2]\text{Cl}$ 17, $\text{B}(\text{SMe})_3 \cdot \text{py}$ 19 und $\text{B}(\text{SMe})_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{Me}$ 20 im Molverhältnis 1:1 nach (31) führten zu den Komplexen $(\text{TPP})_2\text{Pt}(\text{SMe})_2\text{BMe} \cdot \text{py}$ 55, $[(\text{TPP})_2\text{PtSMeB}(\text{Me}) \cdot \text{py}_2]\text{Cl}$ 56, $[(\text{TPP})_2\text{Pt}]_3[(\text{SMe})_3\text{B} \cdot \text{py}]_2$ 57 und $[(\text{TPP})_2\text{Pt}]_3[(\text{SMe})_3\text{B} \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{Me}]_2$ 58. Sie bilden sich langsamer als die der freien Thioborane. Im allgemeinen sind die Reaktionen erst nach 5 Tagen beendet.



Es sind hellgelbe, feinkristalline Produkte. Sie sind relativ temperatur- und luftstabil, was im Vergleich zu den an der Luft rasch zerfließenden Verbindungen $\text{Me}_n\text{B}(\text{SMe})_{3-n} \cdot \text{Amin}$ besonders auffällt. Die Komplexe 55 bis 58 werden in Ausbeuten um 50% erhalten und riechen nur noch schwach nach Methylmercaptan. Einmal isoliert, sind sie in Benzol und CH_2Cl_2 schwerer löslich als die vergleichbaren Thioborankomplexe. Beim Lagern nimmt ihre Löslichkeit ebenfalls weiter ab. Außerdem beobachtet man im IR-Bereich eine mit der Zeit schärfer und stärker werdende Pt-H-Schwingung (s.o.).

16 bildet wie 2 mit $(\text{TPP})_2\text{Pt}$ einen 1:1-Komplex, ebenfalls das Boroniumsalz 17, obwohl es nur eine Methylthiogruppe enthält. Der gebildete Platinkomplex 56 hat auch salzartige Eigenschaften, wie eine größere Dichte und gute Löslichkeit in Wasser, wobei nur langsame Zersetzung eintritt, zeigen.

$\text{MeB}(\text{SMe})_2 \cdot \text{NMe}_3$ 18 reagiert dagegen mit $(\text{TPP})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ nur unter Abspaltung desamins: Das Produkt enthält keinen Stickstoff und zeigt im ^1H -NMR-Spektrum kein Signal für N-Methylprotonen. Die Lage des ^{11}B -Signals bei -31,5 ppm und identische Protonenresonanz- und IR-Spektren lehren ebenso wie die Analyse, daß sich der schon weiter oben beschriebene Komplex $(\text{TPP})_2\text{Pt}(\text{SMe})_2\text{BMe}$ 44 gebildet hat.

Die $\text{B}(\text{SMe})_3$ -Addukte 19 und 20 bilden wie $\text{B}(\text{SMe})_3$ 1 selbst mit $(\text{TPP})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ die 3:2-Komplexe 57 und 58. 58 löst sich relativ gut in CH_2Cl_2 und Benzol.

b) Spektroskopische Untersuchungen und strukturelle Aspekte

Aufgrund der schlechten Löslichkeit und relativ raschen Zersetzung der Komplexe 55 bis 58 in CH_2Cl_2 konnten zum Teil keine ^{11}B -Kernresonanzspektren erhalten werden. Zur Aufnahme der Protonenresonanzspektren waren sehr hohe Verstärkungen nötig; zuverlässige Flächenintegrale konnten deshalb nicht

ermittelt werden. Die gefundenen Werte sind in Tab.18 zusammengefaßt.

Tab.18 NMR-Daten von $(\text{TPP})_2\text{PtL}$ im Vergleich zu den freien Liganden L

L	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]		$\delta^1\text{H}$ [ppm]		
	komplex	Ligand	Komplex	Ligand	
$\text{MeB}(\text{SMe})_2 \cdot \text{py}$	<u>16</u>	-	-14,9 ^{b)}	-0,11 ^{a)} -0,8 bis -1,9	-0,58 ^{a)} -1,81
$[\text{MeB}(\text{SMe}) \cdot \text{py}_2]\text{Cl}$	<u>17</u>	-23±2 ^{b)}	- 9,3 ^{a)}	-0,11 ^{a)} -0,7 bis -1,6	-0,93 ^{a)} -1,86
$\text{B}(\text{SMe})_3 \cdot \text{py}$	<u>19</u>	-	-24,0 ^{a)}	-1,2 bis -2,1 ^{a)}	-2,0 ^{a)}
$\text{B}(\text{SMe})_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{Me}$	<u>20</u>	- 7,2 ^{a)}	- 6,2 ^{a)}	-1,70(breit) ^{a)} -3,80	-1,83 ^{a)} -3,92

a) in CH_2Cl_2 b) in Benzol

Das ^{11}B -Signal von 20 erfährt bei der Komplexbildung eine schwache Tieffeldverschiebung von -1 ppm. Sie ist ganz zweifelsfrei, da aus der Reaktionslösung nach teilweiser Umsetzung ein ^{11}B -Spektrum mit beiden Signalen nebeneinander erhalten wurde (Abb.10a). Die Abschwächung der elektronischen Abschirmung am Boratom kann durch den verstärkten - J-Effekt des Schwefels erklärt werden, der am Platin komplexiert wurde. Eine Rückbindung vom Platin zum Bor ist nicht mehr möglich, da dieses bereits vierbindig ist.

Das für den Komplex des Boroniumsalzes 17 erhaltene Signal ist, bedingt durch schlechte Löslichkeit und rasche Zersetzung, stark verbreitert und um etwa -14 ppm zu tieferem Feld verschoben (Abb.10b).

Diese Verschiebung ist so groß, daß sie nicht durch einfache Anlagerung des Liganden am Platin erklärt werden kann. Da der Ligand nur eine Methylthiogruppe enthält, ist nicht auszuschließen, daß ein Pyridin mit dem Platin in Wechselwirkung tritt. Dabei sollte es jedoch nicht völlig vom Thioboran gelöst werden, denn dann wäre selbst bei einer Platin-Bor-Wechselwirkung das ^{11}B -Signal bei tieferem Feld zu erwarten. Vielleicht bildet das Pyridin eine Art Brücke zwischen Platin und Bor, so daß beide Atome an seinem freien Elektronenpaar Anteil haben. Diese Annahme ist jedoch spekulativ, eine genaue Vorstellung über die Art der Bindung besteht nicht.

Abb.10a ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $(\text{TPP})_2\text{Pt}\cdot\text{C}_2\text{H}_4$ und $\text{B}(\text{SMe})_3\cdot\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{Me}$ 20 nach teilweiser Umsetzung (Rechtes Side-band aufgenommen, da Hauptsignal übersättigt)

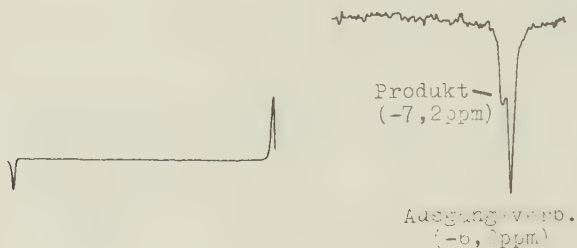
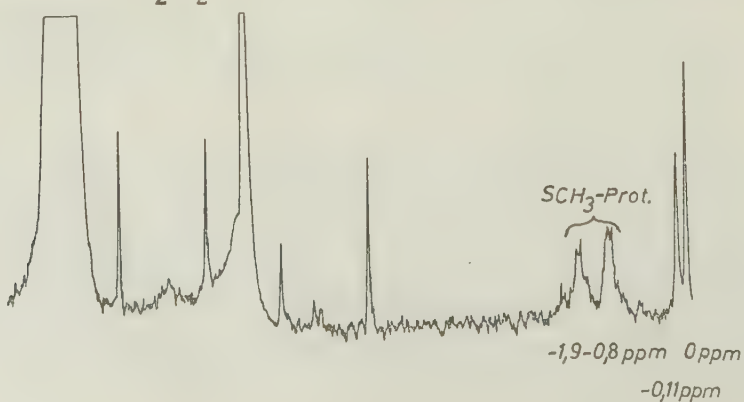


Abb.10b ^{11}B -NMR-Spektrum von $[(\text{TPP})_2\text{Pt}\cdot\text{SMeB}(\text{Me})\cdot\text{py}_2]\text{Cl}$ 56 in Benzol



Abb.10c Protonenresonanzspektrum von $(\text{TPP})_2\text{Pt}(\text{SMe})_2\text{BMe}\cdot\text{py}$ 55 in CH_2Cl_2



Die B-Methylprotonen werden bei der Komplexbildung zu höherem Feld verschoben, ebenso die S-Methylprotonen. Die Verschiebung ist jedoch mit +0,12 ppm bis etwa +0,5 ppm relativ klein und kann auf eine d π -d π -Wechselwirkung zwischen Platin und Schwefel zurückgeführt werden. Im Komplex des Boroniumkations 56 ist sie am größten, da das Platin nur zu einem Schwefelatom zurückbinden kann. Nur für 58 wird ein zwar breites doch unaufgespaltenes Signal der S-Methylprotonen erhalten, bei den Komplexen 55 bis 57 findet man ein stark zerklüftetes Signalgebirge mit der Breite von etwa 1 ppm (Abb.10e). Wahrscheinlich haben die Methylgruppen, bedingt durch die große Anhäufung funktioneller Gruppen, im Komplex ihre freie Drehbarkeit verloren. Daher befinden sie sich in verschiedener chemischer Umgebung, wodurch ihr Signal eine derart starke Aufspaltung erfährt. Tatsächlich lassen sich mit dem Kalottenmodell die Platinkomplexe der Aminaddukte nicht mehr ohne weiteres aufbauen. Für das Trimethylaminaddukt 18 wird die sterische Behinderung im Komplex so stark, daß das Amin vom Boratom abgelöst und dadurch eine Wechselwirkung mit dem benachbarten Platin möglich wird.

Die Signale der Pyridin- und Imidazolprotonen werden im Komplex von dem starken Signal der Protonen des koordinierten TPPs überdeckt, die N-Methylprotonen des Imidazoladduktes 20 werden in 58 schwach (+0,12 ppm) zu höherem Feld verschoben, was vermutlich auf Nachbargruppeneffekte zurückzuführen ist.

Die IR-Spektren der Verbindungen werden wieder von den starken Banden der (TPP)₂Pt-Gruppe bestimmt. Wie bereits erwähnt, sind bei etwa 2100 cm⁻¹ mit zunehmender Lagerungszeit stärker werdende Banden zu sehen, die wahrscheinlich Pt-H-Schwingungen zuzuordnen sind (s.o.). Nur für den Komplex des Boroniumsalzes 56 liegen sie deutlich kurzweilliger bei 2220 cm⁻¹, während die Banden im Bereich von 1200-1300 cm⁻¹ im Vergleich zum eingeladenen Komplex 52 eine langweilige Verschiebung

erfahren. Die BS-Banden sind dagegen breit und schwach und können nicht mit Sicherheit identifiziert werden.

3) Röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen

Bei der Untersuchung der Thioborankomplexe des Platins tauchte immer wieder die Frage auf, ob das Thioboran nur eine Substitutionsreaktion mit $(\text{TPP})_4\text{Pt}$ bzw. $(\text{TPP})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ eingeht oder doch im Sinne einer oxidativen Addition am Platin abreagiert. Bildet sich primär ein Platin(0)-Komplex? Lagert er zum Produkt der oxidativen Addition um? Erfährt er beim Lagern eine Wasserstoffverschiebung? Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie sollten Fragen dieser Art geklärt werden.

Die Ionisierungsenergien von Elektronen der inneren Schalen des Platins können direkt gemessen werden. Da diese Energien außer von der Kernladung in erster Linie von der Elektronendichte am Platin abhängen, kann diese Technik zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse herangezogen werden⁶⁸⁾. Siegbahn und Mitarbeiter zeigten an verschiedenen Platin-Komplexen mit der formalen Oxidationsstufe Null, daß die Platin 4f-Bindungsenergien im wesentlichen von den Donor-Akzeptor-Eigenschaften der Liganden bestimmt werden⁶⁸⁾. Wir haben daher die Platin 4f_{5/2}- und 4f_{7/2}-Bindungsenergien der dargestellten Komplexe vermessen und mit einigen bekannten Bis(triphenylphosphin)platin-Komplexen verglichen. Die erhaltenen Meßwerte sind in Tab.19 zusammengefaßt.

Der typische Platin(0)-Komplex $(\text{TPP})_4\text{Pt}$ hat eine um 1,6 eV niedrigere Bindungsenergie als $(\text{TPP})_2\text{PtCl}_2$ als Vertreter eines planar quadratischen Platin(II)-Komplexes.

$(\text{TPP})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ liegt dazwischen, da eine erhebliche Rückbindung vom Metall in das antibindende π^* -Orbital des Äthylens vorhanden ist. Erstaunlicherweise zeigen die Thiokomplexe des Platins, das cis- $(\text{TPP})_2\text{Pt}(\text{SPh})_2$ und das dimere, durch Methylthiogruppen überbrückte $(\text{TPP})\text{MeSPt}(\text{SMe})_2\text{PtSMe}(\text{TPP})$, die gleichen Bindungsenergien wie der Äthylenkomplex $(\text{TPP})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$,

Tab.19 Die Platin 4f 5/2- und 4f 7/2-Bindungsenergien der dargestellten und vergleichbarer Bis(tri-phenylphosphin)platin-Komplexe

Verbindung	Pt 4f 5/2[eV]	Pt 4f 7/2[eV]
$(TTP)_2Pt(TPP)_2$	75,4	72,2
$(TPP)_2PtC_2H_4$	76,1	72,8
$(TPP)_2PtCl_2$	77,0	73,6
$(TPP)_2Pt(SPh)_2$	76,0	72,7
$(TPP)_2Pt_2(SMe)_4$ 69)	76,2	72,8
$(TPP)_2Pt(SMe)_2BMe$	<u>44</u> 76,0	72,6
$(TPP)_2Pt(SMe)_2BPh$	<u>45</u> 75,9	72,6
$(TPP)_2Pt(SCH_2)_2BMe$	<u>46</u> 75,8	72,5
$(TPP)_2Pt_2(SMeBPh_2)_2$	<u>47</u> 76,0	72,7
$(TPP)_2Pt(SCH_2)_2BNMe_2$	<u>48</u> 76,4	73,1
$(TPP)_2Pt(SCH_2)_2BNC_4H_4$	<u>49</u> 76,0	72,6
$(TPP)_2Pt[SC_2H_4N(Ph)]BMe$	<u>50</u> 76,1	72,8
$[(TPP)_2Pt]_3[(SMe)_3B]_2$	<u>51</u> 76,5	73,2
$[(TPP)_2Pt]_3[(SBNMe_2)_3]_2$	<u>52</u> 76,2	72,7
$[(TPP)_2Pt]_3[(SBPh)_3]_2$	<u>53</u> 76,3	72,9
$(TPP)_2Pt(SMe)_2B(Me) \cdot py$	<u>55</u> 76,1	72,8
$[(TPP)_2PtSMeB(Me) \cdot py_2]Cl$	<u>56</u> 76,2	72,9
$[(TPP)_2Pt]_3[(SMe)_3B \cdot py]_2$	<u>57</u> 75,8	72,5
$[(TPP)_2Pt]_3[(SMe)_3B \cdot C_3H_3N_2Me]_2$ 58	76,1	72,8

Platin 4f-Bindungsenergien relativ zu Kohlenstoff
C 1s = 285 ± 0,2 eV

obwohl es sich bei ihnen formal um Platin(II)-Komplexe handelt. Durch den im Vergleich zum Chlorid schwächeren - J-Effekt der Thiogruppen erhöht sich die Elektronendichte am Platin derart, daß sie ebenso groß wie in Platin(0)-Komplexen mit gut rückbindenden Liganden wird. Ein ähnlicher Effekt wurde bei Platin(II)-Komplexen mit starken σ -Donatoren wie H und CH_3 beobachtet; hingegen liegen die Energien anderer Platin(II)-Komplexe wie $\text{cis}-(\text{TPP})_2\text{PtX}_2$ ($\text{X} = \text{Hal}, \text{N}_3, \text{NCO}, \text{NCS}$) im Bereich des Dichlorids⁷⁰⁾.

Die von uns dargestellten Platinkomplexe haben alle dem Äthylenkomplex vergleichbare Bindungsenergien, sie liegen für die Pt 4f5/2-Elektronen zwischen 75,8 und 76,5 eV, für die Pt 4f7/2-Elektronen zwischen 72,5 und 73,2 eV. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenze von 0,2 eV sind keine deutlichen Abstufungen zu erkennen. Wir können somit nicht sagen, ob es sich um Platin(0)-Komplexe mit gut rückbindenden Liganden oder um Platin(II)-Komplexe mit guten σ -Donatoren handelt. Am Platin resultieren gleiche Bindungsenergien in Komplexen verschiedener formaler Oxidationsstufe. Dies steht in Übereinstimmung mit der Untersuchung von S.O.Grim und Mitarbeitern⁷¹⁾, die bei Nickeldithiolatkomplexen $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_n]^{z-}$ für $z = 0, -1, -2$ und -3 gleiche Nickel 2p3/2-Bindungsenergien fanden, die mit dem Wert für elementares Nickel übereinstimmten.

Nach Messungen von M.M.Jones et al.⁷²⁾ sind die 2p-Bindungsenergien des Phosphors in koordiniertem Triphenylphosphin innerhalb der Fehlergrenzen identisch ($131,4 \pm 0,3$ eV) und stimmen mit dem Wert des freien Phosphins gut überein. Die einzige Möglichkeit zur Klärung der elektronischen Verhältnisse in den dargestellten Komplexen liegt daher in der Vermessung der 2p-Bindungsenergien des Schwefels.

4) Diskussion

Bis(triphenylphosphin)platin bildet eine große Anzahl von Thioborankomplexen, die sich relativ leicht darstellen lassen, sich meist erst oberhalb von 100°C zersetzen und an der Luft nur langsam verändern. Die einmal ausgefällten Verbindungen sind in allen LM schwer und teilweise nur unter Zersetzung löslich, so daß Strukturinformationen durch ^{11}B - und ^1H -Kernresonanzspektren schwierig zu erhalten sind.

Für die B-Alkyl- und B-Arylthioborane konnte jedoch durch die ^{11}B -Kernresonanz eine starke Bor-Metall-Wechselwirkung nachgewiesen werden, für die B-Dimethylaminothioborane ist sie dagegen uninteressant, da die Dimethylaminogruppe das Boratom elektronisch ausreichend absättigt, und für Tris(methylthio)boran aus sterischen Gründen nicht möglich. Auch bei den Aminaddukten der Thioborane kann sie sich nicht ausbilden, da dem Boratom keine freien Valenzen mehr zur Verfügung stehen. Die Hochfeldverschiebung der S-Methyl- bzw. S-Methylenprotonen zeigt auch eine Wechselwirkung besetzter Orbitale des Metallatoms mit leeren 3d-Orbitalen des Schwefels. Für die Amin·Thioborane ergibt sich eine so starke Anhäufung der funktionellen Gruppen im Komplex, daß die S-Methylgruppen ihre freie Beweglichkeit bei RT verlieren und im Protonenresonanzspektrum ein Signalgebirge von etwa 1 ppm Breite ergeben. Durch das sperrige Trimethylamin wird die sterische Behinderung für das Thioboranaddukt im Komplex so groß, daß es zur Ablösung des Amins kommt, da für das Boratom die Wechselwirkung mit dem benachbarten Platin günstiger wird.

Die aus den spektroskopischen Daten folgende Information ist für sichere strukturelle Aussagen nicht hinreichend. Drei Gründe sprechen jedoch dafür, daß die Thioborane Äthylen in einer einfachen Substitutionsreaktion verdrängen:

- 1) Während der Reaktion wird kein TPP aus dem Komplex abgespalten. Würde jedoch unter Spaltung der B-S-Bindung des

Thioborans am Platin eine freie Methylthiogruppe gebildet, so würde diese unter Brückenbildung aus einem benachbarten Komplexmolekül ein TPP verdrängen⁶⁹⁾.

- 2) 2-Methyl-1,3,2-dithiaborolan ließ sich aus dem frisch dargestellten Komplex mit J_2 unverändert verdrängen.
- 3) Für einen Platin(II)-Komplex wäre eine so starke Rückbindung vom Metall zum Schwefel und Bor nicht zu erwarten, da die Elektronendichte am Metallatom vermindert wäre.

Daher ist anzunehmen, daß primär Platin(0)-Komplexe gebildet werden. Ziemlich bald setzt jedoch eine Wasserstoffverschiebung in den Komplexen ein, wobei formal Platin(II) entsteht. Ob es dabei auch zur Spaltung der B-S-Bindung unter Bildung von oktaedrischen Platin(IV)-Komplexen kommt, ist nicht bekannt, jedoch aufgrund der ESCA-Messungen nicht anzunehmen.

In Abb.11a und 11b sind für zwei repräsentative Beispiele, die Platinkomplexe der Pyridinaddukte von $MeB(SMe)_2$ und $B(SMe)_3$, die einfachsten Strukturvorschläge dargestellt. Die tatsächliche Molekülgröße ist jedoch unbekannt, da wegen der schlechten Löslichkeit der Komplexe keine Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt werden kann. In Abb.11b würde der Komplex D_{3h} -Symmetrie erreichen, was ziemlich unwahrscheinlich erscheint; vielleicht ist der Komplex höher aggregiert.

Abb. 11a

Strukturvorschlag für $(\text{TPP})_2\text{Pt}(\text{SMe})_2\text{BMe}\cdot\text{py}$

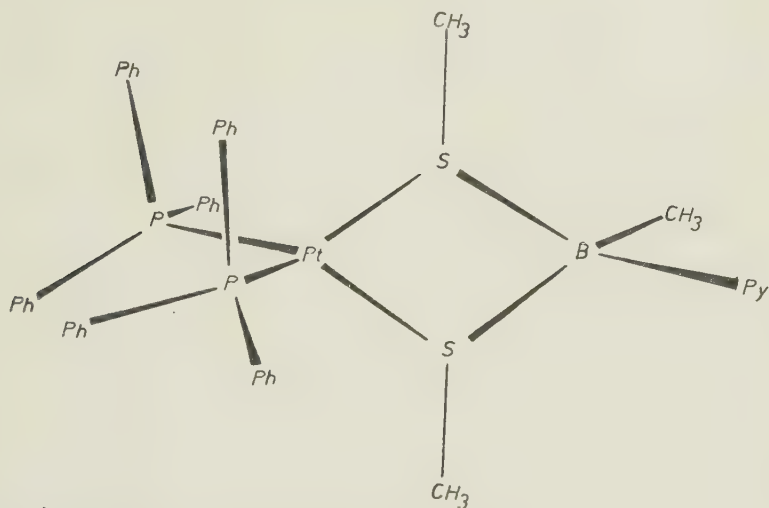
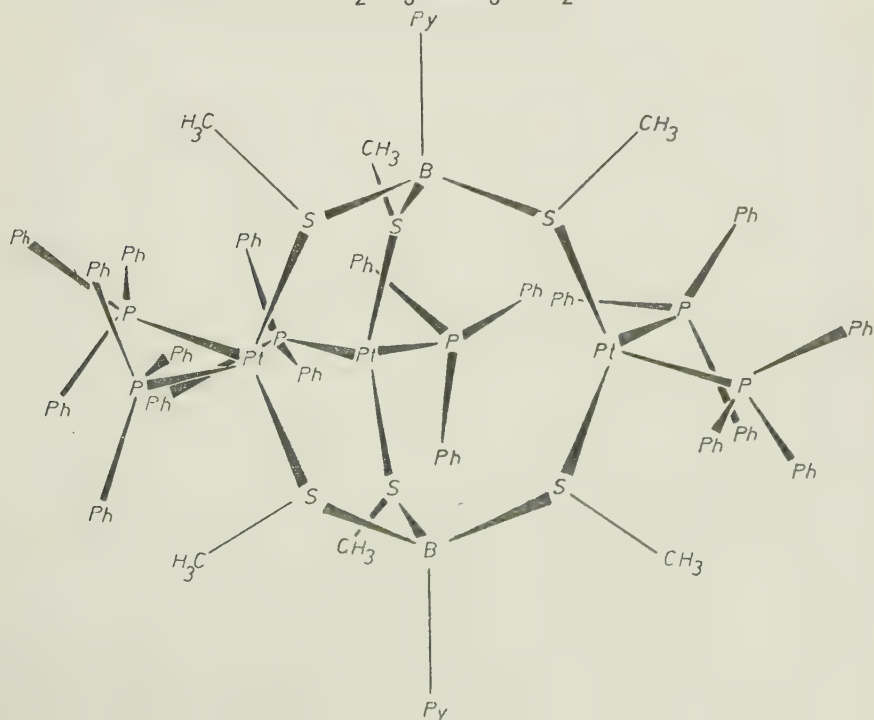


Abb. 11b

Strukturvorschlag für $[(\text{TPP})_2\text{Pt}]_3[(\text{SMe})_3\text{B}\cdot\text{py}]_2$



C Beschreibung der Versuche

I Apparative Hilfsmittel

Wegen der Luftempfindlichkeit fast aller Substanzen wurde mit nachgereinigtem und über $\text{KOH}/\text{P}_2\text{O}_5$ getrocknetem Stickstoff als Schutzgasatmosphäre gearbeitet. Zur Unterdrückung von Hydrolyse der Thioborane wurden die Glasgeräte vor Beginn der Reaktion mit der Bunsenbrennerflamme ausgeheizt und mehrmals evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Für UV-Bestrahlungen stand eine Quecksilberhochdrucklampe TQ 150 der Firma Hanau zur Verfügung.

Zum Klären der Lösungen und Isolieren der erhaltenen Reaktionsprodukte wurden Umkehrfritten D3 und D4 benutzt. Das Einengen der Lösungen und Trocknen der Substanzen wurde mit einer Ölpumpe bei 10^{-2} Torr durchgeführt. Die entwickelten CO-Mengen wurden mit einer Töplerpumpe bestimmt. Die Substanzen wurden unter Stickstoff aufbewahrt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit Stickstoff gesättigt und zur Trocknung je nach Art des Lösungsmittels über LiAlH_4 , CaH_2 , K, Na oder P_2O_5 destilliert.

II Analysenmethoden

Die C/H-Werte wurden durch Verbrennung im Mikroanalytischen Labor des Anorganisch-chemischen Institutes der Universität München bestimmt. Zum Teil ebenfalls die N-Werte, jedoch erbrachten die Bestimmungen nach Kjeldahl durchweg bessere Werte. Bei den Platinkomplexen (1,5 bis 3% N) war es die einzig mögliche Methode. Der Schwefel wurde nach Aufschluß der Substanz in einer Parr-Bombe mit Na_2O_2 /Äthylenglykol als BaSO_4 bestimmt. Der Borgehalt wurde nach Aufschluß der Substanz mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ alkalimetrisch über die Mannitoborsäure ermittelt. Zur Chloridbestimmung wurde nach Aufschluß mit $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$, Ansäuern mit H_2SO_4 und sorgfältigem Verkochen des H_2O_2 -Überschusses mit einer AgNO_3 -Lösung potentiometrisch titriert. Zur Chromanalyse diente ein Aufschluß mit Na_2O_2 und anschließende jodometrische Titration des gebildeten Chromats. Bei Versagen der Methode wurde das Chrom nach Reduktion mit NH_3 als $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot aq$ ausgefällt und nach Umfällen des Niederschlags als Cr_2O_3 ausgewogen. Zur Molybdän- und Wolframbestimmung⁷³⁾ wurden die Verbindungen nach Aufschluß mit konz. HNO_3 als MoO_3 bzw. WO_3 ausgewogen. Zur Palladiumanalyse wurde die Substanz in einer Parr-Bombe mit Na_2O_2 /Äthylenglykol aufgeschlossen. Das sich nach Ansäuern der Lösung ausscheidende elementare Palladium wurde mehrmals in konz. HNO_3 aufgenommen, durch starkes Verdünnen wieder ausgefällt und als Pd ausgewogen. Zur Platinbestimmung wurde mit $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaNO}_3$ aufgeschlossen⁷⁴⁾, mit HNO_3 angesäuert und als elementares Platin ausgewogen. Zur Reinigung wurde das Platin in Königswasser aufgenommen und nach Verdünnen mit Wasser als $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ mit NH_4Cl ausgefällt. Dieses wurde als solches ausgewogen oder durch Glühen in elementares Platin übergeführt.

Ein Teil der Analysen wurde auch im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dr.F.Pascher, Bonn, durchgeführt.

III Physikalische Methoden

Schmelzpunkte: Die Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen Kapillaren in einer Schmelzpunktsapparatur nach Lindström bestimmt. Die Werte sind unkorrigiert wiedergegeben.

Infrarotspektren: Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer Infracord-Gerät oder Perkin-Elmer 225 Gitterspektrometer meist in Nujol aufgenommen. Die Intensität der Banden wurde geschätzt.

^1H -NMR-Spektren: Die Protonenresonanzspektren wurden mit einem Varian A60 kernresonanzspektrometer bei 60MHz mit TMS als internem Standard aufgenommen.

^{11}B -NMR-Spektren: Zur Aufnahme der ^{11}B -Resonanzspektren diente ein Varian HA100, Meßfrequenz 32,1 MHz mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als externem Standard.

Massenspektren: Die Massenspektren wurden mit dem CH 7 von Varian bestimmt, die Proben wurden durch einen Direkteinlaß in die Ionenquelle verdampft.

Röntgenphotoelektronenspektren: Die XP-Spektren wurden mit einem AEI ES 100 Elektronenspektrometer aufgenommen, wobei die $\text{Al}_{K_{1,2}}$ -Linie (1486,6 eV) als Anregungsquelle diente. Die absoluten Bindungsenergien errechnen sich nach:

$$E_b = E_{K(\text{Al})} - E_{\text{kin}} - E_{\text{WF}}$$

E_{WF} ist eine durch das Spektrometermaterial bedingte Konstante, die in unserem Fall 3,5 eV beträgt. Die Pt 4f-Bindungsenergien sind auf die C_{1s} -Linie des Kohlenstoffs bezogen, für die ein Wert von 285,0 eV angenommen wird. Der mittlere Meßfehler beträgt $\pm 0,2$ eV.

IV Ausgangsverbindungen

1) Methylthioborane

Die Methylthioborane wurden aus den Alkyl- bzw. Arylbromiden und Pb(SMe)_2 entsprechend dem Tris(methylthio)-boran¹⁹⁾ dargestellt. Da die Methylthiomethylborane niedrig sieden, wurden sie ohne LM bei 90°C im Bombenrohr hergestellt.

Verbindung		Siedepunkt	Ausbeute *
B(SMe)_3 ¹⁹⁾	<u>1</u>	110°C/26 Torr	92%
PhB(SMe)_2 ⁹⁷⁾	<u>4</u>	134°C/13 Torr	75%
Ph_2BSMe ⁹⁷⁾	<u>5</u>	90°C/0,1 Torr	85%
MeB(SMe)_2 ²⁰⁾	<u>2</u>	50°C/18 Torr	90%
$\text{Me}_2\text{B(SMe)}$ ⁶⁾	<u>3</u>	71°C/730 Torr	95%

* Die Ausbeuten beziehen sich auf die Menge des eingesetzten Borbromids

2) Dithiaborolane

Das 2-Methyl- und 2-Dimethylamino-1,3,2-dithiaborolan wurde aus dem Bleisalz des Dithioglykols $\text{Pb(SCH}_2)_2$ und MeBBr_2 bzw. Me_2NBBR_2 im Bombenrohr ohne LM hergestellt. Dazu wurde zehn Std. auf 90°C erwärmt. Das 2-N-Pyrrolyl-1,3,2-dithiaborolan wurde durch die Reaktion von Pyrrol-Kalium in Benzol mit 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan erhalten²⁵⁾. Es wurde nach Abziehen des LM durch Sublimation bei 60°C/1 Torr gereinigt.

Verbindung		Siedepunkt	Ausbeute *
$\text{MeB} \begin{array}{c} \diagup \text{S-CH}_2 \\ \\ \diagdown \text{S-CH}_2 \end{array}$	<u>6</u>	51°C/20 Torr	65%
$\text{Me}_2\text{NB} \begin{array}{c} \diagup \text{S-CH}_2 \\ \\ \diagdown \text{S-CH}_2 \end{array}$	<u>7</u>	50°C/0,1 Torr	50%
$\text{C}_4\text{H}_4\text{NB} \begin{array}{c} \diagup \text{S-CH}_2 \\ \\ \diagdown \text{S-CH}_2 \end{array}$	<u>8</u>	Fp.: 60-63°C	42%

* Die Ausbeuten beziehen sich auf die Menge des eingesetzten Borhalogenids

3) 1-Phenyl-2-methyl-1,3,2-azathiaborolidin

In ein Bombenrohr wurden 23,5 g (0,4 Mol) Äthylensulfid* und 72,5 g (0,8 Mol) Anilin, jeweils frisch destilliert, eingeschmolzen und im Autoklaven erst 4 Std. auf 100-105°C, dann 6 Std. auf 130-140°C, schließlich 10 Std. auf 160-170°C erhitzt. Bei der Destillation gingen bei 90-93°C/0,1mm 43 g β -Phenyl-aminoäthylmercaptan über (70% der Theorie)⁹⁸⁾.

23 g (0,15 Mol) $\text{PhNHCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ und 30,5 g (0,3 Mol) Triäthylamin ($\hat{=}$ 42,5 ml) wurden in 70 ml Äther vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wurden 27,8 g (0,15 Mol) MeBr_2 ($\hat{=}$ 14,9 ml) langsam zugetropft. Dann wurde 60 Std. gerührt und danach vom Triäthylammoniumbromid abgefrittet und mit Äther nachgewaschen. Die Destillation ergab 14 ml 1-Phenyl-2-methyl-1,3,2-azathiaborolidin 14 (53% der Th.) vom Sdp. 82-85°C/0,1mm ($\delta^{11}\text{B}$ bei -46,8 ppm).

Analyse:		C	H
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BNS}$	(176,9)	gef.: 61,81%	6,96%
		ber.: 61,05%	6,78%

*

Äthylensulfid purum wurde von der Firma Fluka AG, Schweiz bezogen

4) Borsulfole

Das Triphenyl- und Tris(dimethylamino)borsulfol wurde aus Hexamethyldisilthian⁷⁵⁾ und Phenyl-bzw. Dimethylamino-bordibromid hergestellt. Dazu wurden äquimolare Mengen der Reaktanden im Ölbad langsam auf 150°C erhitzt, bis das gebildete Trimethylsilylchlorid vollständig abdestilliert war. Das Triphenylborsulfol 11 wurde aus Benzol umkristallisiert. Man erhält farblose Nadeln vom Fp. 230-232°C in einer Ausbeute von 90% (Lit. Fp. 232-233°C²⁷⁾).

Das Tris(dimethylamino)borsulfol 10 wurde bei 60°C/0,1mm sublimiert. Es wurden farblose Prismen vom Fp. 115°C in einer Ausbeute von 75% isoliert (Lit. Fp. 115°C²⁶⁾).

5) 2-Diäthylboryl-5-methylthiophen²⁵⁾

4,91 g 2-Methylthiophen (50 mMol) wurden zusammen mit 10 ml Äther und 31,8 ml Butyl-Lithium in Hexan (1,57 mMol/ml) 24 Std. unter Rückfluß gekocht. Die entstandene Suspension des metallierten Thiophens wurde in THF aufgenommen und bei -78°C zu 5,2 g Diäthylborchlorid (50 mMol) langsam unter Rühren zugetropft. Die LM wurden abdestilliert. Die anschließende Fraktionierung erbrachte 23 g 2-Diäthylboryl-5-methylthiophen 2 (28% der Th.) als klare, farblose Flüssigkeit vom Sdp. $59-63^{\circ}\text{C}/1$ Torr.

6) Metallcarbonyl-Verbindungen

Durch Bestrahlen von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF wurde $\text{THF}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ ³⁴⁾, in CH_3CN das $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ ³⁵⁾ (Fp.: 71°C) nach den von W. Strohmeier et al. gegebenen Vorschriften gewonnen. $\text{FSDN}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ erhält man nach E.O. Fischer et al.³⁶⁾, indem man zu $\text{THF}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ in THF FSDN im Überschuß zusetzt. $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_4$ und $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$ (C_7H_8 = Bicyclo(2.2.1)heptadien) wurden nach M.A. Bennett et al.⁷⁶⁾ durch Erhitzen von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und C_7H_8 in iso-Oktan (Cr:40 Std., Mo:16 Std.) hergestellt. Die Rohprodukte wurden bei $70-90^{\circ}\text{C}/0,1$ Torr sublimiert, die Ausbeute betrug etwa 40% der Th., Fp.: $92-93^{\circ}\text{C}$ (Cr), $76-77^{\circ}\text{C}$ (Mo). $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) läßt sich nicht, wie beschrieben,⁷⁷⁾ durch 40 std. Erhitzen der Hexacarbonyle in Acetonitril darstellen; die Produkte enthalten dann noch größere Anteile $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{M}(\text{CO})_4$ und $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{M}(\text{CO})_5$ ⁷⁸⁾. Läßt man jedoch das CH_3CN 120 Std. lebhaft sieden, so erhält man in quantitativer Ausbeute sehr reaktive Produkte, die im IR-Spektrum praktisch nur noch die CO-Banden des $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ zeigen. $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ ⁷⁹⁾ kann in reiner Form durch Reaktion von $\text{K}_2\text{H}[\text{Cr}_2(\text{CO})_6(\text{OH})_3]$ mit wässriger 1n HCl in Gegenwart von überschüssigem CH_3CN dargestellt werden⁷⁸⁾, analysenreines $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{W}(\text{CO})_3$ durch die gleiche Reaktion von $\text{K}_3[\text{W}_2(\text{CO})_6(\text{OH})_3]$ bzw. $\text{K}_4[\text{W}_2(\text{CO})_6(\text{OH})_3\text{H}]$ ⁸⁰⁾. Die auf diesem Weg gewonnenen Produkte sind jedoch weniger reaktiv, sie eignen sich nicht so gut

zur Darstellung der Triphenylborsulfolkomplexe. $C_7H_8Cr(CO)_3$ (C_7H_8 =Cycloheptatrien) erhält man nach W.Strohmeier⁸¹⁾ in über 80% Ausbeute durch Reaktion von $Cr(CO)_6$ mit C_7H_8 in siedendem iso-Oktan. $Fe_2(CO)_9$ wurde aus $Fe(CO)_5$ durch Bestrahlen in Eisessig gewonnen⁸²⁾, $C_8H_8Fe(CO)_3$ (C_8H_8 = Cyclooctatetraen) aus $Fe(CO)_5$ und C_8H_8 in siedendem iso-Oktan⁸³⁾, das Produkt wurde durch Sublimation bei 60-80°C/0,1 Torr gereinigt. $C_5H_5Co(CO)_2$ erhält man durch Bestrahlen von $Co_2(CO)_8$ und frisch destilliertem Cyclopentadien in Benzol⁸⁴⁾. Der Komplex wurde bei 44°C/3 Torr destilliert, die Ausbeute betrug 45%. $(TPP)_2Ni(CO)_2$ entsteht in fast quantitativer Ausbeute aus $Ni(CO)_4$ und TPP⁸⁴⁾, es schmilzt bei 210-215°C unter Zersetzung.

7) Diorganylnitril-palladiumdichlorid

$(RCN)_2PdCl_2$ (R=Me,Ph) erhält man aus $PdCl_2$, das in überschüssigem MeCN bzw. PhCN 5 Std. unter Rückfluß gekocht wird⁸⁵⁾. $(MeCN)_2PdCl_2$ ist in MeCN nicht gut löslich, man nimmt es daher in heißem MeCN auf. Beim Abkühlen kristallisieren feine, hellgelbe Kristalle in 85-90 proz.Ausbeute aus, die sich ab 180°C unter Rotfärbung zersetzen.

$(PhCN)_2PdCl_2$ bleibt in überschüssigem PhCN vollständig in Lösung. Es wird aus der Reaktionslösung mit Pentan als feinkristalliner, leuchtend gelber Niederschlag vom Fp.122°C in 95 proz.Ausbeute ausgefällt.

Analyse:

		C	H
$C_4H_6Cl_2N_2Pd$ (259,4)	gef.:	17,86	2,33
	ber.:	18,50	2,31
$C_{14}H_{10}Cl_2N_2Pd$ (383,4)	gef.:	33,23	2,69
	ber.:	43,82	2,61

8) Bis(triphenylphosphin)-äthylen-nickel⁸⁶⁾

5,14 g $Ni(acac)_2$ (20 mMol) wird zusammen mit 10,48 g TPP (40 mMol) in 100 ml trockenem Benzol gelöst. Die Lösung wird mit Äthylen gesättigt. Aus einem Tropftrichter läßt man innerhalb von 30 Min. 5,84 g $(EtO)_2AlEt$ (40 mMol) gelöst in 30 ml Benzol zutropfen, dabei wird weiter Äthylen

eingeleitet. Die Lösung färbt sich dabei gelbbraun, ohne daß eine größere Menge an Produkt ausfällt. Sie wird daher auf 30 ml eingeeengt, wobei sich ein gelbbrauner, kristalliner Niederschlag ausscheidet. Er wird unter strengstem O_2 -Ausschluß abgefrittet, mit Pentan gut gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das $(TPP)_2NiC_2H_4$ wird in Form gelber, sehr luftempfindlicher, unter N_2 jedoch gut haltbarer Kristalle, die sich ab $90^\circ C$ unter Dunkelfärbung zersetzen, in 90 proz. Ausbeute erhalten.

9) Bis(triphenylphosphin)-äthylen-platin

Zur Darstellung von $(TPP)_4Pt^{62)}$ wird eine kalt gesättigte Lösung von 5,6 g K_2PtCl_4 (13,5 mMol) in etwa 35 ml H_2O langsam zu einer gesättigten Lösung von 17,7 g TPP (67,5 mMol) in etwa 200 ml Äthanol zugetropft, die 1,87 g KOH (33,5 mMol) enthält und bei einer Badtemperatur von $50-60^\circ C$ heftig gerührt wird. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag von $(TPP)_4Pt$. Nach Zugabe der gesamten Menge K_2PtCl_4 wird die Suspension noch weitere 5 Min. bei gleicher Temperatur gerührt, dann durch eine Umkehrfritte D3 abgefiltert. Das gelb-orange Produkt wird mit warmem Äthanol, mit Wasser und schließlich mit kaltem Äthanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 15,5 g (90% der Th.), das Produkt schmilzt bei $118-120^\circ C$.

Das $(TPP)_4Pt$ wird nun durch O_2 zu $(TPP)_2PtO_2 \cdot C_6H_6$ oxidiert⁸⁷⁾. Dazu wird es in einer möglichst kleinen Menge Benzol gelöst. Die unlöslichen grünen Zersetzungsprodukte werden durch eine Umkehrfritte D4 abgesaugt. Dann wird rasch Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Nach 20 Min. wird das entstandene grau-weiße Produkt in einer Umkehrfritte D3 gesammelt, mit Benzol und Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es werden 9,7 g $(TPP)_2PtO_2 \cdot C_6H_6$ (94% der Th.) vom Schmelzpunkt $131-133^\circ C$ erhalten.

Der Sauerstoffkomplex wird schließlich durch $NaBH_4$ in Gegenwart von Äthylen zum $(TPP)_2PtC_2H_4$ reduziert⁸⁷⁾. Dazu wird

er in möglichst wenig Äthanol gelöst, überschüssiges Äthanol kann im Vakuum entfernt werden. Die Lösung wird durch eine Umkehrfritte D4 vom feinverteilten, elementaren Platin geklärt, das die Lösung trüb und grünstichig macht. Die gelbe, völlig klare Lösung wird nun mit Äthylen gesättigt und durch einen Tropftrichter wird innerhalb von 20 Min. eine 0,1 m Lösung von NaBH_4 in 96 proz.Äthanol zugetropft, wobei weiter Äthylen eingeleitet wird. Für 9,7 g Sauerstoffaddukt (11,7 mMol) werden 65 ml NaBH_4 -Lösung (6,5 mMol) benötigt. Es wird ein kristalliner Niederschlag von beigem $(\text{TPP})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ erhalten, der in einer Umkehrfritte D3 abfiltriert, mit Wasser, Äthanol und Pentan gut gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Das Produkt schmilzt bei $119-122^\circ\text{C}$ und wird in einer Ausbeute von 7,4 g (85% der Th.) erhalten.

Entgegen den Originalvorschriften sollte immer unter N_2 gearbeitet und nur Reinstsauerstoff eingeleitet werden, da sich sonst Carbonatokomplexe und Zersetzungsprodukte bilden, die beim Lösen der Zwischenprodukte größere Mengen elementares Platin ausscheiden. Die sehr gute Ausbeute von 74% bezogen auf K_2PtCl_4 kann dann nicht eingehalten werden.

V Methylthioboran-Aminaddukte und Boroniumverbindungen

Allgemeine Vorschrift für Pyridinaddukte der Methylthioborane

Etwa 30 mMol (vgl.Tab.20) des Methylthioborans werden in 20 ml Benzol gelöst. Im Verlauf einer halben Std. wird unter kräftigem Rühren und unter N_2 die äquimolare Menge Pyridin (bzw. Methylimidazol), gelöst in 10 ml Benzol, zugetropft. Die schwach gelbe, benzolische Lösung wird bis zur schwachen Trübung mit Pentan versetzt und über Nacht zur Kristallisation im Eisschrank belassen. Das Addukt des $MeB(SMe)_2$ 16 kristallisiert in langen, weißen Nadeln, die des $B(SMe)_3$ 19 und 20 in feinen Kristallen. $Me_2BSMe \cdot py$ 22 fällt nur als farbloses Öl an. Durch weitere Pentanzugabe kann die Ausbeute auf 80-90 % erhöht werden. Die Kristalle werden in einer Umkehrfritte gesammelt, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet (Daten siehe Tab.20).

Trimethylaminaddukte

Zur Darstellung von 18 und 24 wird 10 Min. lang ein kräftiger Strom von NMe_3 durch die Lösung von etwa 30 mMol des Methylthioborans in 20 ml Benzol geleitet, sonst wird wie oben verfahren. 18 ist im Ölpumpenvakuum flüchtig und wird deshalb nur 10 Min. getrocknet. Die Ausbeute liegt daher nur bei 70 %.

Bis(pyridin)-methylthio-methyl-boronium-chlorid

Zur Darstellung von 17 werden etwa 30 mMol 16 in 30 ml CH_2Cl_2 unter Rühren gelöst. Nach Zugabe von 50 ml Pentan wird die Lösung über Nacht in den Eisschrank gestellt. Es fällt ein farbloses, feinkristallines Produkt vom Fp. $150-160^{\circ}C$ aus. Die Ausbeute, bezogen auf 16, beträgt 44 %.

Bis(pyridin)-dimethylboronium-chlorid

Etwa 30 mmol Me_2BSMe werden in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit drei Äquivalenten Pyridin 24 Std. zum Sieden erhitzt. Man versetzt bis zur Trübung mit Pentan und beläßt den Reaktionskolben 7 Tage in der Tiefkühltruhe. Die prismatischen Kristalle vom Fp. $88-90^\circ\text{C}$ werden in einer Umkehrfritte gesammelt, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 23 in 50-60% Ausbeute.

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindungen sind in Tab. 20 zusammengefaßt. Die gefundenen C/H-Werte der Addukte von MeB(SMe)_2 liegen zu niedrig, da die Verbindungen stark hygroskopisch sind, zur Verbrennungsanalyse aber in einem offenen Wägeschiffchen abgewogen wurden. Durch die relativ guten B- und N-Werte und die richtigen Integrationsverhältnisse der Protonenresonanzsignale sind diese Verbindungen jedoch ausreichend abgesichert.

Tab.20 Analytische Daten der Aminaddukte von Thioboranen und der Boroniumverbindungen

Verbindung	Fp[°C]	Summenformel	Analysen			B	Me _n B(SMe) _{3-n} [g] [mMol]	Amin [g] [mMol]	Ausbeute [g] [%]
MeB(SMe) ₂ ·py	16 $\overline{=}$	C ₈ H ₁₄ BNS ₂ (199,0)	Ber: 48,24 Gef: 47,71	7,03 6,31	7,00 6,72(K)	5,52 5,85	4,4 36,7	2,9 36,7	6,5 89
[MeB(SMe)·py ₂] Cl $\overline{=}$	150-160, Z	C ₁₂ H ₁₆ BClN ₂ S (266,4)	Ber: 54,1 Gef: 42,99	6,01 5,14	10,05 9,8 (K)	4,10 [*] 4,10	5,9 29,7	(16)	3,5g 44
MeB(SMe) ₂ ·NMe ₃	18 $\overline{=}$	C ₆ H ₁₈ BNS ₂ (179,0)	Ber: 40,22 Gef: 32,25	10,06 7,98	7,82 7,42(K)	6,14 6,00	3,8 31,7	-	3,9 69
B(SMe) ₃ ·py	19 $\overline{=}$	C ₈ H ₁₄ BNS ₃ (231,1)	Ber: 41,55 Gef: 39,07	6,06 5,69	6,06 5,26	4,76 5,10	4,4 28,9	2,28 28,9	6,0 90
B(SMe) ₃ ·C ₃ H ₇ N ₂ Me	20 $\overline{=}$	C ₇ H ₁₅ BN ₂ S ₂ (234,1)	Ber: 35,89 Gef: 36,46	6,41 6,72	11,96 11,93	4,62 4,20	5,5 36,1	2,96 36,1	7,2 85
Me ₂ BSMe·py	22 $\overline{=}$	C ₈ H ₁₄ BNS (166,9)	Ber: 57,49 Gef: 56,34	8,38 8,33	8,38 8,2 (K)	6,59 6,30	2,0 22,7	1,80 22,7	3,1 82
[Me ₂ Bpy ₂] Cl	23 $\overline{=}$	C ₁₂ H ₁₆ BClN ₂ (234,3)	Ber: 61,41 Gef: 58,36	6,82 6,85	11,94 11,36	4,69 ^{**} 4,60	2,0 22,7	5,38 68,1	3,0 56

Z = Zersetzung
K = Bestimmung nach Kjeldahl

Ber: $\overline{17}^*$ $\overline{Cl}$ $\overline{S}$
Gef: $\overline{17}$ 13,1 11,6
12,1 11,1

$\overline{Cl}$
15,14
15,05

VI Thioboran-chrom(0)-pentacarbonyle

Zur Darstellung der monosubstituierten Chrompentacarbonyle wurde die von W. Strohmeier⁶⁾ beschriebene, indirekte photochemische Methode angewandt. Dazu wird zu einer durch Bestrahlen von 2,5-3 mMol $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 50 ml THF frisch hergestellten $\text{THF-Cr}(\text{CO})_5$ -Lösung unter kräftigem Rühren bei RT die äquimolare Menge an Ph_2BSMe 5, Me_2BSMe 3 oder $\text{MeB}[\text{N}(\text{Ph})\text{C}_2\text{H}_4\text{S}]$ 14 gegeben (vgl. Tab. 21b). Die Reaktion erfolgt relativ rasch, die Lösung verliert den Orangeton des THF-Komplexes und ist nach 15 Min. rein gelb geworden. Die Lösung wird nun im Ölpumpenvakuum auf 20 ml eingeeengt und über Nacht in die Tiefkühltruhe gestellt. Die sich ausscheidenden Zersetzungsprodukte werden mit einer Umkehrfritte D 3 abgetrennt, das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen und das zurückbleibende Produkt 27, 28 oder 29 eine halbe Std. an der Ölpumpe getrocknet, wobei sich das in kleinen Mengen vorhandene $\text{Cr}(\text{CO})_6$ verflüchtigt.

Die Reaktion von $\text{THF-Cr}(\text{CO})_5$ mit der äquimolaren Menge an $\text{MeC}_4\text{H}_2\text{SBEt}_2$ 9 bei RT erfolgt langsamer. Die ¹¹B-NMR-Untersuchung der Reaktionslösung zeigt, daß sich der intensiv rote Thiophenkomplex 30 erst nach 48 Std. vollständig gebildet hat. Er wird wie die anderen $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplexe aus der Reaktionslösung isoliert.

Die Thioborankomplexe 27, 28 und 29 müssen wegen ihrer begrenzten Stabilität sofort nach der Isolierung weiteruntersucht werden, der Thiophenkomplex 30 kann dagegen aus Dioxan/Pentan umgefällt werden, wenn er nicht analysenrein ist. Die analytischen Daten der Komplexe sind der Tab. 21a zu entnehmen.

Tab.21 Thioboran- chrom(0)- pentacarbonyle

a) Analytische Daten

Verbindung	Fp[°C]	Summenformel	Analyse		
			C	H	Cr
$\text{Ph}_2\text{BSMe} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$	$\underline{\underline{27}}$ 40-50	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{BCrO}_5\text{S}$ (403,9)	Ber: 53,44 Gef: 50,91	3,74 3,83	12,87 12,4
$\text{Me}_2\text{BSMe} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$	$\underline{\underline{28}}$ Öl	$\text{C}_8\text{H}_9\text{BCrO}_5\text{S}$ (279,9)	Ber: 34,28 Gef: 34,02	3,21 2,89	18,57 18,2
$\text{MeEtN}(\text{Ph})\text{C}_2\text{H}_4\text{S} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$	$\underline{\underline{29}}$ 50-60, Z	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{BCrNO}_5\text{S}$ (368,9)	Ber: 45,53 Gef: 45,43	3,25 3,48	14,09 13,9
$\text{MeC}_4\text{H}_2\text{SBEt}_2 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$	$\underline{\underline{30}}$ 90, Z	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{BCrO}_5\text{S}$ (357,9)	Ber: 46,92 Gef: 40,32	4,19 4,34	14,53 14,2

Z = Zersetzung

b) Ansatzgrößen

$\text{THF} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$		Thioboran	Ausbeute
[mMol]	[g]	[mMol]	[g] [%]
$\underline{\underline{27}}$ 2,5	5,30	2,5	9,2 91
$\underline{\underline{28}}$ 3,0	2,64	3,0	6,8 81
$\underline{\underline{29}}$ 2,5	4,43	2,5	7,2 78
$\underline{\underline{30}}$ 3,0	5,00	3,0	7,3 68

VII Versuche zur Darstellung von Methylthioboran-metall(0)-tetracarbonylen (M = Cr, Mo)

5 mMol Norbornadien-metall(0)-tetracarbonyl (1,28 g für M=Cr; 1,50 g für M=Mo) wurden mit der äquimolaren Menge PhB(SMe)_2 4 (0,91 g) bzw. MeB(SMe)_2 2 (0,60 g) in 50 ml Dioxan bei RT gerührt. Es wurde relativ rasche Dunkelfärbung und langsame CO-Entwicklung beobachtet. Die Protonenresonanzsignale von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr(CO)}_4$ hatten nach 24 Std., die vom $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo(CO)}_4$ nach 12 Std. stark an Intensität verloren, die Reaktionen waren weitgehend beendet. Die während der Reaktion ausgeschiedenen metallisch aussehenden Zersetzungsprodukte (ca. 0,2 g für M=Cr, 0,4 g für M=Mo) wurden mit einer Umkehrfritte D 4 abgetrennt, sie hatten im IR-Spektrum nur sehr schwache CO-Banden und waren selbst in CH_2Cl_2 unlöslich. Eine Chrombestimmung des Rückstands ergab, daß 3,4 mMol d.h. 68% des Metalls ausgeschieden wurden. Die geklärte Reaktionslösung wurde nun mit 50 ml Pentan versetzt. Die ausgeschiedenen, fast weißen Produkte (ca. 0,3 g für M=Cr, 0,3 g für M=Mo) wurden IR-spektroskopisch als ein Gemisch des Ausgangskomplexes und des Hexacarbonyls identifiziert. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurde nur das unveränderte Signal von 4 bzw. 2 erhalten, das ^1H -NMR-Spektrum zeigte neben den Signalen des Thioborans die des freigesetzten, nicht mehr koordinierten Norbornadiens. Ein Thioboran-Komplex ließ sich auch NMR-spektroskopisch nicht nachweisen.

VIII Borsulfol-metall(0)-tricarbonyle (M=Cr,Mo,W)

2,0 g $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ und die äquimolare Menge $(\text{PhBS})_3$ 11 (2,8 g) werden in 60 ml Dioxan bei RT gerührt. Das $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ löst sich relativ rasch unter Bildung des gelborangen Dioxankomplexes⁴⁶). $(\text{PhBS})_3$ ist dagegen in Dioxan schwerlöslich: In Lösung reagiert es ziemlich schnell mit dem eingesetzten Ausgangskomplex zu gelbbraunen Reaktionsprodukten, löst sich aber sehr langsam aus dem Rückstand nach. Erst nach etwa 20 Std. ist es weitgehend verbraucht. Nun wird von ungelösten hellbraunen Substanzen (ca. 0,3 g) abgefrittet und der gelbbraune Komplex 31 mit 70 ml Pentan ausgefällt. Man rührt noch eine halbe Std. und läßt die Suspension über Nacht im Kühlschrank stehen. Das Produkt wird dann abgefrittet, mehrmals mit 10 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Der Wolfram- und Molybdäntricarbonyl-Komplex von $(\text{PhBS})_3$ 33 und 32 wird entsprechend dargestellt. (vgl.Tab.22b). Während die Darstellung von 33 völlig analog verläuft, wird bei der von 32 ein rascherer Reaktionsverlauf beobachtet - es tritt schneller Dunkelfärbung und Verbrauch des $(\text{PhBS})_3$ ein. Die Reaktionszeit wurde jedoch nicht verkürzt.

Der vor Ausfällen der Produkte 31, 32, 33 abgetrennte Reaktionsrückstand wurde IR-spektroskopisch untersucht. Er enthält neben unverbrauchtem $(\text{PhBS})_3$ verschiedene Carbonylbruchstücke der Metalle (sehr breite $\nu(\text{CO})$ -Banden), teilweise sogar brückenständige CO-Gruppen.

Beim Versuch, $(\text{Me}_2\text{NBS})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ 34 darzustellen, wurden 1,9 g $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (7,35 mMol) mit der äquimolaren Menge $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ 10 (1,92 g) in 50 ml Dioxan bei RT gerührt. Es wurde rasche Dunkelfärbung der Reaktionslösung beobachtet. Nach 12 Std. wurde von 0,5 g schwarzem, metallisch aussehendem Niederschlag abgefrittet, der

im IR-Spektrum nur noch schwache CO-Banden zeigte. Auf Zugabe von 50 ml Pentan fiel aus der Reaktionslösung ca 1 g schwarzes Öl aus, dessen CO-Banden im IR-Spektrum sehr breit waren. Es wurde daher versucht, das Öl durch Umlösen in Dioxan/Pentan zu reinigen. Weder im ^{11}B -NMR-Spektrum noch im IR-Spektrum war jedoch ein Reinigungseffekt zu beobachten. Die Versuche wurden daher abgebrochen, Analysen wurden nicht durchgeführt.

Bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit $\text{B}(\text{SMe})_3 \cdot \text{py}$ 19 bzw. $\text{B}(\text{SMe})_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{Me}$ 20 wurden 4 mmol des Ausgangskomplexes (1,04 g) mit 4 mmol 19 (0,92 g) bzw. 20 (0,94 g) in 50 ml Dioxan bei RT gerührt. Es trat fast spontane Schwarzfärbung und langsame CO-Entwicklung ein. Nach 5 Std. wurde die Lösung vom schwarzen Reaktionsrückstand geklärt und mit 50 ml Pentan versetzt. Das ausfallende Öl (ca. 0,3 g) war nach ^{11}B - und ^1H -NMR-spektroskopischer Untersuchung ein Gemisch aus 19 bzw. 20 und $\text{B}(\text{SMe})_3$ 1. Aus dem Reaktionsrückstand ließen sich im HV keine Produkte heraus sublimieren.

In Tab.22a sind die analytischen Daten der Triphenylborsulfolkomplexe zusammengefaßt.

Tab.22 Triphenylborsulfol-metall(0)-tricarbonsylkomplexe (M=Cr, Mo, W)

a) Analytische Daten

Verbindung	Fp[°C]	Summenformel	Analyse		
			C	H	M S
(PhBS) ₃ Cr(CO) ₃ ·3/2(C ₄ H ₈ O ₂) <u>21</u>	190-200, Z	C ₂₇ H ₂₇ B ₃ CrO ₆ S ₃ (627,7)	Ber: 51,58 Gef: 51,14	4,33 4,27	8,28 8,60
(PhBS) ₃ Mo(CO) ₃ ·3/2(C ₄ H ₈ O ₂) <u>22</u>	195-205, Z	C ₂₇ H ₂₇ B ₃ MoO ₆ S ₃ (671,6)	Ber: 48,21 Gef: 47,48	4,02 4,03	14,36 14,01
(PhBS) ₃ W(CO) ₃ ·3/2(C ₄ H ₈ O ₂) <u>23</u> Z=Zersetzung	163-168, Z	C ₂₇ H ₂₇ B ₃ O ₆ S ₃ W (759,6)	Ber: 42,63 Gef: 43,06	3,55 3,58	24,21 25,51
					12,63 11,92

b) Ansatzgrößen

	(CH ₃ CN) ₃ M(CO) ₃ [g]	(PhBS) ₃ [g] [mmol]	Ausbeute [g] [%]
<u>21</u>	2,0 7,75	2,8 7,75	1,85 38
<u>22</u>	1,7 5,61	2,0 5,60	1,30 35
<u>23</u>	3,0 7,64	2,75 7,64	1,80 31

IX Eisentricarbonylkomplexe von Thioboranen

2,2 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (6,04 mMol) wurden mit 0,65 g $\text{MeB}(\text{SMe})_2$ 2 (5,42 mMol) in 50 ml Benzol bei RT gerührt. Die Reaktionslösung färbte sich langsam braun und es setzte allmähliche CO-Entwicklung ein. Nach etwa 20 Std. (über Nacht) war das $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ weitgehend verbraucht, es konnten aus der Lösung 5,2 mMol CO [$\Delta p=117,5$ Torr, $V=(234+588,8)$ ml, $T=298^\circ\text{K}$] abgetöplert werden. Dann wurde das LM im Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand 2 Std. an der Ölpumpe getrocknet. Das mit dem abgezogenen Benzol in der Kühlfalle auskondensierte $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurde mit Br_2 zerstört und die freiwerdende CO-Menge wiederum abgetöplert. Es wurden 26,4 mMol CO [$\Delta p=343$ Torr, $V=(234+588,5+610,5)\text{ml}$, $T=298^\circ\text{K}$] gemessen. Der Reaktionsrückstand wurde nun zur HV-Sublimation bei 10^{-3} bis 10^{-4} Torr auf 30 bis 35°C erwärmt. Im Verlauf von 3 Std. gingen 0,3 g $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SMe}]_2$ (30% Ausbeute) vom Fp $85-87^\circ\text{C}$ über.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (373,9)

36

Analyse

Ber.: C 25,67 H 1,60

Gef.: C 27,53 H 1,43

Stärkeres Erwärmen des Reaktionsrückstands ist zu vermeiden, da er sich sonst rasch unter Abspaltung von 2 zersetzt, das ebenfalls am Kühlfinger kondensiert und 36 verunreinigt. Bei schwachem Erwärmen wird 2 dagegen in die Kühlfalle abgezogen. Vom Reaktionsrückstand wurde ein Massenspektrum aufgenommen.

Zur Untersuchung der Lösung der Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit 2 wurde diese nach erfolgter Reaktion (s.o.) mit einer Umkehrfritte D 3 von restlichem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und wenig Zersetzungsprodukten geklärt und im Ölpumpenvakuum auf ca. 20 ml eingeeengt. Sie wurde dann direkt vermessen.

Die Reaktionen von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit $\text{Me}_2\text{NB}(\text{SCH}_2)_2$ 7 und $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ 10 wurden entsprechend durchgeführt.

Ansatzgrößen:

2,2 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (6,04 mMol) + 0,8 g 7 (5,44 mMol)

1,6 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (4,4 mMol) + 1,05 g 10 (4,02 mMol)

Auch die Aufarbeitung der Reaktionslösungen wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Aus dem Rückstand der Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit 7 ging im HV bei 30°C ein rotbraunes Öl über, das trotz Kühlung mit Methanol/Trockeneis unter Abscheidung eines rotbraunen Feststoffs zerfiel. Dabei wurde 7 frei. Der rotbraune Feststoff wurde zur Reinigung nochmals sublimiert. Es wurden 0,2 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$ 38 (21% Ausbeute) vom Fp. 76-77°C isoliert. 38 wurde nur IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert.

Aus dem Rückstand der Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit 10 konnte durch Sublimation bei 30°C im HV 0,1 g $\text{Me}_2\text{NBS}_2[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ 40 (12% Ausbeute) vom Fp. 85-87°C erhalten werden.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{BFe}_2\text{NO}_6\text{S}_2$ (398,8)

40

Analyse

Ber.: C 24,06 H 1,50 N 3,51

Gef.: C 25,35 H 1,87 N 3,89

Von den Rückständen der Reaktion mit 7 und 10 wurden ebenfalls Massenspektren aufgenommen, die Reaktionslösungen wurden wie oben beschrieben untersucht.

$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wurde auch mit $\text{PhB}(\text{SMe})_2$ 4, $\text{B}(\text{SMe})_3$ 1 und $\text{MeB}(\text{SMe})_2\cdot\text{py}$ 16 in Benzol bei RT umgesetzt.

Ansatzgrößen:

0,9 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (2,47 mMol) + 0,45 g 4 (2,47 mMol)

3,3 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (9,07 mMol) + 1,40 g 1 (9,21 mMol)

1,2 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (3,30 mMol) + 0,65 g 16 (3,26 mMol)

Die Reaktionen verliefen analog zu 2, es wurden 0,1 g 36 (21% Ausbeute), 1 g 36 (58% Ausbeute) bzw. 0,1 g 36 (16% Ausbeute) erhalten.

Bei der Reaktion von 1,8 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (4,95 mmol) mit 0,82 g $(\text{MeNBMe})_3$ (4,95 mmol) in 50 ml Äther ergab sich bei RT ein unterschiedlicher Reaktionsverlauf: Die Lösung wurde langsam dunkelgrün, nach 24 Std. war ca. 1,5 g $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ausgefallen. Die Bildung eines Borazin-eisentricarbonyl-Komplexes konnte bei diesen Reaktionsbedingungen nicht festgestellt werden.

X Versuche zur Darstellung von Bis(methylthio)phenylboran-kobalt- und nickelkomplexen

Es wurde auf vielfältige Art versucht, Thioborankomplexe des Kobalts und Nickels darzustellen, es konnten jedoch keine stabilen Verbindungen isoliert werden.

$C_5H_5Co(CO)_2$ reagiert mit der äquimolaren Menge $PhB(SMe)_2$ 4 bei RT in Toluol überhaupt nicht, in Äther nur sehr langsam. 0,62 g $C_5H_5Co(CO)_2$ (3,4 mMol) wurden mit 0,62 g 4 (3,4 mMol) in 50 ml Äther bei RT gerührt, die freigesetzte CO-Menge wurde mehrmals am Tag abgetöplert und bestimmt. Sie betrug nach 3 Std. 1 mMol, nach 24 Std. 2 mMol CO. Die CO-Entwicklung wurde immer langsamer, der Versuch wurde nach 72 Std. abgebrochen, als 2,65 mMol CO ($\Delta p = 212$ Torr, $V = 234$ ml, $T = 301^\circ K$) freigesetzt worden war (39% der erwarteten Menge). In der Reaktionslösung lag danach unveränderter Ausgangskomplex vor ($\nu(CO)$ bei 2030 und 1970 cm^{-1}). Im ^{11}B -NMR-Spektrum war nur das Signal von 4 zu sehen.

$Ni(CO)_4$ reagiert mit $PhB(SMe)_2$ 4 weder in Toluol noch in überschüssigem $Ni(CO)_4$ bei RT mit nennenswerter Geschwindigkeit. In einer weiteren Reaktion wurden 1,2 g $(TPP)_2Ni(CO)_2$ (1,88 mMol) mit 0,35 g 4 (1,92 mMol) in 50 ml Dioxan bei RT gerührt. Die Lösung färbte sich braun, es war jedoch ebenfalls nur sehr langsame CO-Entwicklung zu beobachten. Das CO wurde mit einer Gasbürette aufgefangen. Die Lösung wurde nach 50 Std. auf $50^\circ C$ erwärmt, um die Reaktion zu beschleunigen. Nach 70 Std. wurde der Versuch abgebrochen, die aufgefangene CO-Menge betrug zusammen 29 ml (1,2 mMol, 32% der erwarteten Menge). In der Reaktionslösung konnte neben unverändertem Ausgangskomplex ($\nu(CO)$ bei 2000 und 1940 cm^{-1}) ein sehr breites, neues ^{11}B -NMR-Signal bei -33 ppm beobachtet werden, beim Einengen der Lösung fiel jedoch nur $(TPP)_2Ni(CO)_2$ aus.

1,7 g $(\text{TPP})_2\text{NiC}_2\text{H}_4$ (2,78 mmol) wurden in 50 ml Äther bei -60°C mit 0,51 g $\text{PhB}(\text{SMe})_2$ 4 (2,8 mmol) zur Reaktion gebracht. Die anfangs rötlich-braune Lösung färbte sich langsam grünlich. Nachdem die Temperatur 3 Std. bei -60°C gehalten worden war, wurde die Lösung allmählich aufgetaut und bei -20°C auf 20 ml eingeeengt. Es war ein grünlich-brauner, in Äther und Toluol unlöslicher Feststoff ausgefallen (ca. 0,5 g), der sich beim Versuch, ihn in CH_2Cl_2 aufzunehmen, vollständig grün färbte. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der überstehenden braunen Lösung zeigte nur das Signal von 4.

XI Thioboran-palladiumdichloridkomplexe

Etwa 3 mmol $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ (vgl. Tab. 23b) werden in 50 ml Benzol gelöst. Unter heftigem Rühren wird bei RT die äquimolare Menge des Thioborans (doppelt molare Menge von 3), gelöst in 10 ml Benzol, zugetropft. Geht man von $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ aus, das schlechter in Benzol löslich ist, so kann auf 40°C erwärmt und so viel Benzol zugegeben werden, bis die Ausgangsverbindung vollständig in Lösung ist. Schon während der Zugabe des Thioborans erfolgt die Abscheidung eines gelben, feinkörnigen Produkts. Die Suspension wird jedoch noch weitere 20 Std. gerührt, bevor das Produkt mit einer Umkehrfritte D 3 abgetrennt, gut mit Benzol gewaschen, um das Nitril vollständig zu entfernen, und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Geht man vom Benzonnitrilkomplex aus, so liegen die Ausbeuten bei 90%, für den Acetonitrilkomplex nur bei 70%, die Produkte sind jedoch identisch, die Zersetzungspunkte der polymeren Verbindungen liegen über 200°C.

Von den dargestellten Komplexen 41, 42 und 43 wurden Vollanalysen durchgeführt, die gefundenen Werte sind in Tab. 23a wiedergegeben. Auffallend ist, daß für 41 die gefundenen C-Werte (16,20 bis 16,59%) und Cl-Werte (3,5 bis 6,7%) zu niedrig sind, obwohl die Verbindung nach verschiedenen Verfahren aufgeschlossen wurde. Da 41 jedoch keinen Stickstoff mehr enthält und mit Sauerstoff nicht in Berührung kam, müssen diese Differenzen im Analysenverfahren begründet sein, zumal die restlichen Werte und auch die der beiden anderen Komplexe 42 und 43 recht gut mit den berechneten übereinstimmen.

Tab.23 Thioboran-palladiumdichloridkomplexe

a) Analytische Daten

Verbindung	Fp[°C] (Zersetzung)	Summenformel	C	H	Analyse B Cl	Pd	S	
PhB(SMe) ₂ · PdCl ₂	41 $\overline{=}$ ab 235	C ₈ H ₁₁ BCl ₂ PdS ₂ (359,4)	Ber: 26,77 Gef: 16,59	3,06 3,04	3,06 2,67	19,77 6,70	29,52 31,11	17,82 17,53
MeB(SCH ₂) ₂ · PdCl ₂	42 $\overline{=}$ ab 260	C ₅ H ₇ BCl ₂ PdS ₂ (295,3)	Ber: 12,20 Gef: 12,83	2,37 2,52	3,73 3,80	24,07 23,80	35,93 36,4	21,70 21,34
Me ₂ BSMePdCl ₂	43 $\overline{=}$ ab 225	C ₃ H ₉ BCl ₂ PdS (265,3)	Ber: 13,58 Gef: 14,08	3,40 3,15	4,15 4,00	26,79 27,10	40,0 41,6	12,08 11,80

b) Ansatzgrößen

	(PhCN) ₂ PdCl ₂ [g]	Thioboran [g] [mMol]	Ausbeute [g] [%]
41 $\overline{=}$	1,21	3,16	1,05 92
42 $\overline{=}$	1,31	3,42	0,95 94
43 $\overline{=}$	0,73	1,91	0,45 89

XII Bis(triphenylphosphin)platin-Komplexe von Thioboranen

Etwa 1 mMol $(\text{TPP})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ (vgl. Tab. 24b) wird in 40 ml Benzol oder 70 ml Cyclohexan gelöst und mit der äquimolaren Menge des Thioborans versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei RT gerührt, wobei der Ablauf der Reaktion an der Verfärbung der Lösung von anfangs gelb über rot nach gelborange bis gelb verfolgt werden kann. Die Reaktion ist abgeschlossen, wenn sich die Lösung nicht weiter aufhellt. Dazu werden für die einfachen Thioborane etwa 3 Tage, für die Addukte 5 Tage benötigt, nur für das $(\text{PhBS})_3$ wurde die Reaktionszeit auf 14 Tage ausgedehnt, da die Ausgangsverbindung und das Produkt in Benzol schwer löslich sind. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung mit einer Umkehrfritte D 3 von wenig Zersetzungsprodukt geklärt, dann auf 20-30 ml eingeeengt und unter kräftigem Rühren mit 50 ml Pentan versetzt, wobei das Produkt als feiner gelber Niederschlag ausfällt. Die Suspension wird noch eine Stunde gerührt, dann über Nacht im Kühlschrank belassen. Durch Abfritten, sorgfältiges Waschen mit Pentan und einstündiges Trocknen im Ölpumpenvakuum lassen sich nun die Verbindungen 44 bis 53 und 55 bis 58 in 40 bis 60% Ausbeute (vgl. Tab. 24b) isolieren.

Beim Versuch, $(\text{TPP})_2\text{Pt}(\text{BMeBPh}_2)_2$ 54 darzustellen, wurden 0,67 g $(\text{TPP})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ (0,9 mMol) in 40 ml Benzol mit 0,38 g Me_3SnSMe (1,8 mMol) 72 Std. bei RT gerührt. Da die Lösung nach dieser Zeit noch eine orange Farbe hatte, wurde sie an der Ölpumpe eingeeengt, dabei fiel freigesetztes TPP aus. Im Protonenresonanzspektrum der eingeeengten Lösung waren neben neuen Signalen die des unveränderten Me_3SnSMe zu sehen. Die Lösung wurde dann mit Benzol wieder auf 40 ml verdünnt und mit 0,44 g Ph_2BBr (1,8 mMol) versetzt. Obwohl sie sofort braun wurde, wurde noch 24 Std. gerührt, dann das Produkt mit 50 ml Pentan ausgefällt und wie die anderen Pla-

tinkomplexe isoliert. Es wurden 0,3 g Produkt der gleichen Zusammensetzung wie 47 erhalten.

Zur Untersuchung der Stöchiometrie der Reaktion von $(\text{TPP})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ mit $\text{B}(\text{SMe})_3$ 1 wurde 0,48 g $(\text{TPP})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ (0,64 mmol) bei RT 48 Std. in 5 ml 1 (5,54 g) gerührt. Danach wurde das überschüssige 1 im Verlauf von 6 Std. von dem gebildeten Platinkomplex bei 10^{-3} bis 10^{-4} Torr und RT abkondensiert. Es wurden 5,45 g 1 zurückgewogen. Der Platinkomplex hatte 0,09 g 1 (0,59 mmol) aufgenommen. Bei Bildung des 3:2 Addukts 51 hätte er nur 0,065 g 1 (0,43 mmol) aufnehmen dürfen. Da der gebildete Platinkomplex jedoch noch stark nach Methylmercaptan roch (festhaftendes 1), bestätigt dieses Ergebnis die Bildung des 3:2 Addukts 51.

Die analytischen Daten der dargestellten Thioboranylplatinkomplexe sind in Tab.24a zusammengefaßt.

Tab.24 Bis(triphenylphosphin)-platin-Komplexe von Thioboranen

a) Analytische Daten

Verbindung	Fp[°C] (Zersetzung)	Summenformel	C	H	Analyse B	N	Pt
(TPP) ₂ Pt(SMe) ₂ BMe	44 ±	C ₃₉ H ₃₉ BP ₂ PtS ₂ (839,8)	Ber: 55,78 Gef: 56,04	4,65 4,74	1,29 1,17		23,2 23,8
(TPP) ₂ Pt(SMe) ₂ BPh	45 ±	C ₄₄ H ₄₁ BP ₂ PtS ₂ (901,8)	Ber: 58,70 Gef: 59,19	4,55 4,65	1,21 1,15		21,6 23,2
(TPP) ₂ Pt(SCH ₂) ₂ BMe	46 ±	C ₃₉ H ₃₇ BP ₂ PtS ₂ (837,7)	Ber: 55,90 Gef: 53,01	4,49 4,50	1,31 1,09		23,3 22,3
(TPP) ₂ Pt ₂ (SMeBPh ₂) ₂	47 ±	C ₆₂ H ₅₆ P ₂ Pt ₂ S ₂ (1339,0)	Ber: 55,60 Gef: 52,87	4,18 4,11	1,64 1,53		
(TPP) ₂ Pt(SCH ₂) ₂ BNMe ₂	48 ±	C ₄₀ H ₄₀ BNP ₂ PtS ₂ (866,7)	Ber: 55,42 Gef: 52,78	4,62 4,13	1,27 1,21	1,62 1,49	22,5 23,8
(TPP) ₂ Pt(SCH ₂) ₂ BNC ₄ H ₄	49 ±	C ₄₂ H ₃₈ BNP ₂ PtS ₂ (888,8)	Ber: 56,88 Gef: 55,99	4,28 4,38	1,24 1,23	1,58 1,45	22,0 22,9
(TPP) ₂ Pt[SC ₂ H ₄ N(Ph)]BMe	50 ±	C ₄₅ H ₄₂ BNP ₂ PtS (896,6)	Ber: 60,26 Gef: 59,66	4,68 4,65	1,23 1,04	1,56 1,42	22,6 21,8
[(TPP) ₂ Pt] ₃ [(SMe) ₃ B] ₂	51 ±	C ₁₁₄ H ₁₀₈ B ₂ P ₆ Pt ₃ S ₆ (2463,3)	Ber: 55,50 Gef: 56,07	4,38 4,37	0,877 0,839		23,8 24,6
[(TPP) ₂ Pt] ₃ [(SBNMe ₂) ₃] ₂	52 ±	C ₁₂₀ H ₁₂₆ B ₆ N ₆ P ₆ Pt ₃ S ₆ (2679,8)	Ber: 53,80 Gef: 53,86	4,70 4,65	2,46 2,18	3,14 2,82	21,8 22,6
[(TPP) ₂ Pt] ₃ [(SBPh) ₃] ₂	53 ±	C ₁₄₄ H ₁₂₀ B ₆ P ₆ Pt ₃ S ₆ (2878,9)	Ber: 60,0 Gef: 56,26	4,17 4,17	2,29 2,43		20,3 22,2
(TPP) ₂ Pt(SMe) ₂ B(Me)·py	55 ±	C ₄₄ H ₄₄ BNP ₂ PtS ₂ (918,8)	Ber: 57,51 Gef: 52,88	4,79 4,67	1,19 1,31	1,52 1,48	21,24 20,04*
[(TPP) ₂ PtSMeB(Me)·py ₂][Cl	56 ±	C ₄₈ H ₄₆ BClN ₂ P ₂ PtS ₂ (986,8)	Ber: 58,44 Gef: 55,65	4,61 4,42	1,11 1,29	2,84 2,43	19,78* 21,31

Verbindung	Fp[°C] Zersetzung	Summenformel	C	H	Analyse B	N	Pt
$[(\text{TPP})_2\text{Pt}]_3[(\text{SMe})_3\text{Bpy}]_2\overline{57}$	135-142	$\text{C}_{124}\text{H}_{118}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}_6\text{Pt}_6\text{S}_6$ (2620,4)	Ber: 56,80	4,50	0,84	1,08	22,34
			Gef: 46,81	4,40	0,94	0,93	24,02
$[(\text{TPP})_2\text{Pt}]_3[(\text{SMe})_3\text{B}\cdot\text{X}]_2\overline{58}$	78-86	$\text{C}_{122}\text{H}_{120}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}_6\text{Pt}_6\text{S}_6$ (2627,3)	Ber: 54,85	4,57	0,84	2,13	22,28
		X = $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{Me}$	Gef: 55,65	4,61	0,86	2,41	21,54

56 * Cl Ber. 3,60

Gef: 3,90 Alle Stickstoffbestimmungen wurden nach Kjeldahl durchgeführt

b) Ansatzgrößen

$(\text{TPP})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$		Thioboran	Ausbeute	
[g]	[mMol]	[g]	[mMol]	[%]
<u>44</u>	0,6	0,80	0,10	0,83
<u>45</u>	0,8	1,07	0,20	1,09
<u>46</u>	1,4	1,87	0,22	1,87
<u>47</u>	0,67	0,897	0,38	1,793
<u>48</u>	1,2	1,61	0,24	1,63
<u>49</u>	1,3	1,74	0,30	1,77
<u>50a)</u>	1,1	1,47	0,26	1,47
<u>50b)</u>	0,9	1,20	0,43	2,43
<u>51</u>	0,9	1,20	0,19	1,25
<u>52</u>	0,6	0,80	0,21	0,80
<u>53</u>	1,1	1,47	0,36	1,00
<u>54</u>	1,5	2,01	0,40	2,01
<u>55</u>	0,9	1,20	0,32	1,20
<u>56</u>	0,9	1,20	0,28	1,21
<u>57</u>	1,01	1,35	0,32	1,36
<u>58</u>				

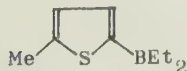
D Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Methylthioborane $\text{Me}_n\text{B}(\text{SMe})_{3-n}$ sind genügend Lewis-acid, um stabile Aminaddukte zu bilden. Von $\text{MeB}(\text{SMe})_2$ wurde das Trimethylamin- und Pyridinaddukt isoliert, letzteres geht beim Lösen in CH_2Cl_2 unter Austritt einer Methylthiogruppe in das Boroniumsalz $[\text{MeB}(\text{SMe})\text{py}_2]\text{Cl}$ über. $\text{B}(\text{SMe})_3$ bildet stabile Addukte mit Pyridin und N-Methylimidazol. $(\text{MeS})_3\text{B} \cdot \text{NMe}_3$ zerfällt dagegen leicht in seine Komponenten. $\text{Me}_2\text{BSMe} \cdot \text{py}$ geht durch Einwirkung von Pyridin in CH_2Cl_2 in das Boroniumsalz $[\text{Me}_2\text{Bpy}_2]\text{Cl}$ über. Die ^{11}B -, ^1H und IR-Spektren der Produkte werden diskutiert. Ein Mechanismus für die Bildung der Boronium-Verbindungen wird vorgeschlagen.

Die Methylthioborane sind aber nicht nur Lewis-acid sondern auch Lewis-Basen, wobei Koordination über den Schwefel erfolgt. So wurden nach der indirekten photochemischen Methode die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplexe von Ph_2BSMe , Me_2BSMe und

$$\begin{array}{c} \text{N}(\text{Ph})-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{MeB} \begin{array}{l} \swarrow \text{S} \text{ — } \text{CH}_2 \end{array} \end{array}$$

dargestellt. Sie besitzen nur eine geringe thermische Stabilität und zersetzen sich schon bei schwachem Erwärmen unter Ablösung des Liganden, Metallausscheidung und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bildung. Bei den Methylthiodialkylboran-Komplexen wird aufgrund der Hochfeldverschiebung des ^{11}B -Signals eine Bor-Metall-Wechselwirkung angenommen. Im Azathia-borolidin-chrompentacarbonyl kann nicht sicher gesagt werden, ob die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe am Schwefel oder Stickstoff koordiniert.



bildet dagegen einen recht stabilen $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplex. Er ist der erste isolierte σ -Thiophen-Komplex. Seine Stabilität wird auf eine zusätzliche BO-Koordination der Et_2B -Gruppe mit einer CO-Gruppe zurückgeführt.

Aus Di(methylthio)alkylboranen und Norbornadien-metall-tetracarbonylen des Chroms und Molybdäns ließen sich

keine Thioboran-Komplexe darstellen. Das Thioboran bewirkt zwar den Zerfall der Ausgangskomplexe in Ligand, Metall und $M(CO)_6$, kann aber vom Metallzentrum nicht abgefangen werden.

Die Metall-tricarbonyle des Chrms, Molybdäns und Wolframs bilden dagegen mit den Borsulfolen Komplexe, doch nur die des Triphenylborsulfols der Zusammensetzung $(PhBS)_3M(CO)_3 \cdot 3/2C_4H_8O_2$ sind genügend stabil, um isoliert werden zu können. Die Stabilisierung erfolgt durch Koordination von Dioxan an den Boratomen. Dabei entstehen mehrkernige Komplexe. Sie besitzen eine erstaunliche thermische Stabilität. Ihre Struktur wird mit Hilfe der IR-Spektren diskutiert.

$Fe_2(CO)_9$ reagiert in Benzol mit $MeB(SMe)_2$, $Me_2N-B \begin{array}{l} \diagup S-CH_2 \\ | \\ \diagdown S-CH_2 \end{array}$ und $(Me_2NBS)_3$ unter Bildung der $Fe(CO)_3$ -Komplexe, die jedoch nur in Lösung stabil sind. Beim Versuch, sie zu isolieren, entstehen unter Spaltung der BS-Bindung die dimeren Tricarbonyl-eisen(I)-thiolate $[RSFe(CO)_3]_2$. Durch Spaltung jeweils einer B-S-Bindung des Tris(dimethylamino)borsulfols wird ein borhaltiges Teilchen in den Eisen(I)-Komplex eingebaut - es entsteht das Dimethylaminodithioborat-bis(eisen(I)-tricarbonyl) $Me_2NBS_2[Fe(CO)_3]_2$, das im Massenspektrum zuerst unter Verlust der CO-Gruppen fragmentiert.

Die Umsetzungen von $PhB(SMe)_2$ mit $C_5H_5Co(CO)_2$, $Ni(CO)_4$, $(TPP)_2Ni(CO)_2$ und $(TPP)_2NiC_2H_4$ führten zu keinen stabilen Thioborankomplexen. Nur $(TPP)_2Ni$ bildet mit $PhB(SMe)_2$ ein Addukt mit stark hochfeldverschobenem ^{11}B -Signal, das jedoch bei Aufarbeitung der Reaktionslösung unter Spaltung der B-S-Bindung oder Ligandablösung zerfällt.

Im Diorganylnitril-palladiumdichlorid können die Nitrile leicht durch Thioborane substituiert werden. Dabei entstehen unlösliche Komplexe. Wahrscheinlich stehen die Thioborane trans und verbrücken jeweils zwei $PdCl_2$ -Einheiten.

Durch Reaktion von Thioboranen mit Bis(triphenylphosphin)-platin-äthylen konnte eine größere Zahl thermisch stabiler Thioborankomplexe des Platins dargestellt werden. Bei den B-Alkylthioboran-Komplexen zeigt die ^{11}B -Kernresonanz Rückbindungen des Platins zum Boratom an, bei den B-Dimethylamino-thioboranen übernimmt der Stickstoff diese Funktion. Auch die Aminaddukte der Thioborane und die Boroniumverbindung $[\text{MeB}(\text{SMe})\text{py}_2]\text{Cl}$ bilden stabile Platin-komplexe. Bei der Koordination von $\text{MeB}(\text{SMe})_2 \cdot \text{NMe}_3$ an $(\text{TPP})_2\text{Pt}$ wird jedoch die sterische Behinderung im Komplex so groß, daß es zur Ablösung des Amins kommt. $\text{B}(\text{SMe})_3$ und die Borsulfole $(\text{PhBS})_3$ und $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ bilden unter Aus-nutzung aller Thiofunktionen mehrkernige Pt-Komplexe der Zusammensetzung $[(\text{TPP})_2\text{Pt}]_3[\text{B}(\text{SR})_3]_2$ bzw. $[(\text{TPP})_2\text{Pt}]_3-[(\text{RBS})_3]_2$. Die Löslichkeit der Verbindungen nimmt mit zu-nehmender Lagerungsdauer stark ab, da möglicherweise von einem koordinierten TPP eine Wasserstoffverschiebung zum Platin erfolgt - die Banden bei $2150 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ wurden mit der Zeit stärker und schärfer. Die Pt-4f-Bindungsenergien liegen im Bereich des $(\text{TPP})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$. Es kann daher nicht unterschieden werden, ob Pt(0)-Komplexe mit guten π -Akzeptoren oder Pt(II)-Komplexe mit guten σ -Donatoren vorliegen, d.h. ob die Thioborane nur an Pt(0) koordinie-ren, oder ob oxidative Addition erfolgt. Alle Befunde sprechen stark für die erste der beiden Möglichkeiten.

E Literaturverzeichnis

- 1) D.R.Armstrong u. P.G.Perkins,
a) J.Chem.Soc.[London] A, 1044 (1969)
b) Theor.Chim.Acta 15, 413 (1969)
- 2) W.Sawodny, A.Fadini u. K.Ballein,
Spectrochim.Acta 21, 995 (1965)
- 3) W.Siebert, E.Gast u. M.Schmidt,
J.organometal.Chem. 23, 329 (1970)
- 4) H.Vahrenkamp, J.organometal.Chem. 28, 181 (1971)
a) J.Kroner, D.Nölle u. H.Nöth, Z.Naturforsch., im Druck
- 5) R.H.Cragg, J.P.N.Husband u. R.R.Mitchell,
J.organometal.magn.Resonanz 4, 469 (1972)
- 6) H.Vahrenkamp, J.organometal.Chem. 28, 167 (1971)
- 7) S.G.Shore, J.L.Christ, J.R.Long u. A.D.Coon,
J.Chem.Soc.Dalt.Trans. [London], 1123 (1972)
- 8) B.M.Michailov, Progress in Boron Chemistry,
Pergamon Press Oxford, Vol.3, 313 (1970)
- 9) J.M.Lalancette, F.Besette u. J.Brault,
Tetrahedron Letters 29, 2547 (1965)
- 10) M.F.Hawthorne, J.Am.Chem.Soc. 83, 1345 (1961)
- 11) R.Barbieri, Ric.Sci. 33IIA, 635 (1963)
- 12) W.Ehrl u. H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 103, 3563 (1970)
- 13) H.Nöth u. U.Schuchardt, J.organometal.Chem.24, 435 (1970)
- 14) H.Nöth u. W.Regnet, Z.Anorg.Allg.Chem. 352, 1 (1967)
- 15) R.Prinz u. H.Werner, Angew.Chem. 79, 63 (1967)
- 16) G.Schmid, H.Nöth u. J.Deberitz, Angew.Chem. 80, 282 (1968)
- 17) G.Schmid, Chem.Ber. 103, 528 (1970)
- 18) H.C.E.Mannerskantz u. G.Wilkinson,
J.Chem.Soc. [London], 4454 (1962)
- 19) J.Goubeau u. H.W.Wittmeyer, Z.Anorg.Allg.Chem.270,16 (1952)
- 20) A.B.Burg u. F.M.Grabner, J.Am.Chem.Soc. 78, 1523 (1956)
- 21) A.B.Burg u. R.J.Wagner, J.Am.Chem.Soc. 76, 3307 (1954)
- 22) M.Schmidt, W.Siebert u. F.Rittig, Chem.Ber.101, 281 (1968)
- 23) W.Siebert, M.Schmidt u. E.Gast, J.organometal.Chem. 20,
29 (1969)
- 24) S.G.Shore, J.L.Christ, J.R.Long u. A.D.Coon,
J.Chem.Soc.Dalt.Trans.[London], 1123 (1972)
- 25) B.Wrackmeyer, Dissertation München 1973
- 26) E.Wiberg u. W.Sturm, Angew.Chem. 67, 483 (1955)
- 27) E.Wiberg u. W.Sturm, Z.Naturforsch. 10b, 113 (1955)
- 28) R.H.Cragg u. A.F.Weston, Chem.Com.[London], 79 (1972)
- 29) H.Nöth, Progress in Boron Chemistry, Pergamon Press,
New York, Vol. 3, 211 (1969)

- 30) B.M.Michailov, T.A.Shehegoleva u. V.D.Shelindyakov,
a) *Isv.Akad.Nauk.SSR Otd.klim.Nauk.*, 1559 (1962)
b) *Isv.Akad.Chem.Series*, 816 (1963)
c) *Isv.Akad.Chem.Series*, 632 (1964)
- 31) H.Böhme, H.Fischer u. R.Frank, *L.Ann.d.Chem.* 536, 54 (1949)
- 32) A.Cabana, J.Brault u. J.M.Lalancette,
Spectrochim.Acta 22, 377 (1966)
- 33) K.Maier, Dissertation Marburg (1971)
- 34) W.Strohmeier u. F.J.Müller, *Chem.Ber.* 102, 3608 (1969)
- 35) W.Strohmeier u. K.Gerlach, *Z.Naturforsch.* 15b, 622 (1966)
- 36) E.O.Fischer, W.Bathelt u. J.Müller, *Chem.Ber.* 103, 1815 (1970)
- 37) L.E.Orgel, *Inorg.Chem.* 1, 25 (1962)
- 38) H.Schumann, O.Stelzer u. W.Gick, *Angew.Chem.* 81, 258 (1969),
Angew.Chem.internat.Edit. 8, 271 (1969)
- 39) C.S.Kraihanzel u. F.A.Cotton, *Inorg.Chem.* 2, 533 (1963)
- 40) S.O.Grim, D.A.Wheatland u. W.Mc Farlane,
J.Amer.Chem.Soc. 89, 5573 (1967)
- 41) B.W.Cook, R.Jackson, R.G.J.Miller u. O.T.Tompson,
J.Chem.Soc. [London] A, 25 (1969)
- 42) J.Ch.Weis, Dissertation München (1972)
- 43) J.W.Stolz, H.Haas u. R.K.Sheline, *J.Am.Chem.Soc.*, 87, 716 (1965)
- 44) R.B.King, *Inorg.Chem.* 2, 936 (1963)
- 45) J.Deberitz, Diplomarbeit Marburg (1969)
- 46) H.Werner u. E.Deckelmann, *Angew.Chem.* 80, 564 (1968)
- 47) R.D.Fischer, *Chem.Ber.* 93, 165 (1960)
- 48) J.Deberitz u. H.Nöth, *Chem.Ber.* 103, 2541 (1970)
- 49) E.O.Fischer, E.Louis u. C.G.Kreiter, *Angew.Chem.* 81, 397 (1969)
- 50) G.M.Begun u. A.A.Palko, *J.Chem.Phys.* 38, 2112 (1963)
- 51) A.Meller, *Organometal.Chem.Rev.* 2, 1 (1967)
- 52) G.Schmid, *Chem.Ber.* 103, 528 (1970)
- 53) W.Hieber u. C.Scharfenberg, *Chem.Ber.* 73, 1012 (1940)
- 54) R.B.King, *J.Am.Chem.Soc.* 84, 2460 (1962)
- 55) K.Edgar, B.F.G.Johnson, J.Lewis, J.G.Williams u. J.M.Wilson,
J.Chem.Soc. [London] A, 379 (1967)
- 56) R.B.King, *J.Am.Chem.Soc.* 85, 1584 (1963)
- 57) R.B.King u. M.B.Bisnette, *Inorg.Chem.* 4, 1663 (1965)
- 58) R.B.King, P.M.Treichel u. F.G.A.Stone, *J.Am.Chem.Soc.* 83
3600 (1961); R.B.King, *J.Am.Chem.Soc.* 84, 4075 (1962)
- 59) G.Bouquet u. M.Bigorgne, *Bull.Soc.Chim.France*, 433 (1962)
- 60) J.R.Holden u. N.C.Baenziger, *Acta Cryst.* 2, 194 (1956)

- 61) P.M.Treichel u. W.J.Knebel, Inorg.Chem. 11, 1289 (1972),
K.W.Browall, T.Bursh, L.V.Interrente u. J.S.Kasper,
Inorg.Chem. 11, 1800 (1972)
- 62) L.Malatesta u. C.Cariello, J.Chem.Soc. [London],
2323 (1958)
- 63) R.Ugo u. F.Cariati, Chem.Com. [London], 869 (1966)
- 64) M.A.Bennett u. D.L.Milner, Chem.Com. [London], 581 (1967)
- 65) A.C.Cope u. R.W.Siekman, J.Am.Chem.Soc. 87, 3272 (1965)
- 66) A.D.Allan u. C.D.Cook, Proc.Chem.Soc. [London], 218 (1962)
- 67) M.K.Das u. J.J.Zuckermann, Inorg.Chem. 10, 1028 (1971)
- 68) C.D.Cook, K.Y.Wan, U.Gelius, K.Hamrin, G.Johansson,
E.Olsson, H.Siegbahn, C.Nordling u. K.Siegbahn,
J.Am.Chem.Soc. 93, 1904 (1971)
- 69) W.Beck, K.Schorpp u. K.H.Stetter, Z.Naturforsch. 26b,
684 (1971)
- 70) W.Beck u. F.Holsboer, Z.Naturforsch., im Druck
- 71) S.O.Grim, L.J.Matienzo u. W.E.Swartz Jr.,
J.Am.Chem.Soc. 94, 5116 (1972)
- 72) J.R.Blackburn, R.Nordberg, F.Stevie, R.G.Albridge
u. M.M.Jones, Inorg.Chem. 9, 2374 (1970)
- 73) Quantitative Chemical Analysis, Fourth Edition,
J.M.Kolthoff et al., Macmillan [London], 1136 (1969)
- 74) H.D.K.Drews, H.J.Tress u. G.H.Wyatt,
J.Chem.Soc. [London], 1787 (1934)
- 75) E.Louis u. G.Urry, Inorg.Chem. 7, 1253 (1968)
- 76) M.A.Bennett, L.Pratt u. G.Wilkinson, J.Chem.Soc. [London]
2037 (1961)
- 77) D.P.Tate, W.R.Knipple u. J.M.Augl, Inorg.Chem. 1, 433 (1962)
- 78) H.Werner, R.Prinz u. E.Deckelmann, Chem.Ber. 102, 95 (1968)
- 79) W.Hieber, W.Abeck u. K.H.Platzer, Z.Anorg.Allg.Chem. 280,
241 (1955)
- 80) W.Hieber, K.Englert u. K.Riegler, Z.Anorg.Allg.Chem. 300,
304 (1959)
- 81) W.Strohmeier, Chem.Ber. 94, 2490 (1961)
- 82) Inorganic Synthesis, Mc Graw-Hill Book Company 8, 178 (1966)
- 83) T.A.Manuel u. F.G.A.Stone, J.Am.Chem.Soc. 82, 366 (1960)
- 84) Organometallic Syntheses von R.B.King u. J.J.Eisch,
Academic Press, New York, 1 (1965)
- 85) T.R.Hartley, Organometal.Chem.Reviews A 6, 129 (1970)
- 86) G.Wilke u. G.Hermann, Angew.Chem. 74, 693 (1962)
- 87) C.D.Cook u. G.S.Jauhall, J.Am.Chem.Soc. 90, 1464 (1968)
- 88) K.Zechel, Fortgeschrittenenbericht Univ.München (1966)
- 89) J.C.Bailar Jr. u. H.Jtatani, Inorg.Chem. 4, 1618 (1965)

- 90) G.W.Wyatt, L.K.Tompson u. A.J.Pappas, Inorg.Chem. 11, 747 (1972)
- 91) F.A.Cotton u. F.Zingales, Inorg.Chem. 1, 145 (1962)
- 92) H.Nöth u. H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 99, 1049 (1966)
- 93) E.Moser, E.O.Fischer, W.Bathelt, W.Gretner, L.Knauss u. E.Louis, J.organometal.Chem. 19, 382 (1969)
- 94) W.Hieber, W.Abeck u. K.H.Platzer, Z.Anorg.Allg.Chem. 280, 252 (1955)
- 95) J.A.Forstner u. E.L.Muettert, Inorg.Chem. 5, 164 (1966)
- 96) W.Ehrl u. H.Vahrenkamp, Chem.Ber., im Druck
- 97) W.Siebert, F.R.Rittig u. M.Schmidt, J.organometal.Chem. 22, 511 (1970)
- 98) W.Reppe u. Mitarbeiter, L.Ann.d.Chem. 601, 127 (1956)
- 99) R.G.Pearson, J.Am.Chem.Soc. 85, 3533 (1963)
- 100) J.Chatt u. B.L.Shaw, J.Chem.Soc. [London], 5075 (1962)
- 101) J.Chatt u. B.L.Shaw, J.Chem.Soc. [London], 705 (1959)

Lebenslauf

Am 30. April 1946 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Friedrich Schuchardt und seiner Ehefrau Ursula, geb. Gorgass, in Bad Sooden - Allendorf geboren. Von 1952 bis 1956 besuchte ich die Volksschule der Stadt, im Anschluß daran den mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig des Gymnasiums Bad Sooden-Allendorf, an dem ich im Februar 1965 die Reifeprüfung ablegte. Im April 1961 wurde ich von meiner Schule für ein Trimester auf die County High-School in Redditch/England geschickt.

Im Sommersemester 1965 schrieb ich mich an der Philipps-Universität Marburg für das Fach Chemie ein. Im November 1966 legte ich dort die Diplomchemiker-Vorprüfung, im Oktober 1968 die mündliche Hauptprüfung ab. Seit November 1968 führe ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Nöth zuerst in Marburg, dann in München die Diplom- und Doktorarbeit durch. Seit Oktober 1969 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle an der Ludwig-Maximilians-Universität München betraut.

